E 1446
FF
8 000000 513694

CHIMINFORM DATA S.A.

Ianuarie 1998, vol. 49
Chem. Abs.
RCBUAU 49 (1)-1998
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

1 '98

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

ianuarie 1998
vol. 49, pag. 1-84
Chem. Abs.:
RCBUAU 49 (1) 1-84 (1998)
ISSN 0034-7752

1

COLEGIUL DE REDACŢIE:
PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, NELIA MIHĂILĂ, MIHAI PARASCHIV, MARIUS PECULEA, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

C. LUCA	5-6	Profesor şi creator de şcoală. Dr. doc. Alexandru Duca la 80 de ani
D. CAŞCAVAL, C. ONISCU, ADINA DUMITRAŞCU, A. CHICHIRĂU şi LUMINIŢA TOMA	7-10	Extracţia selectivă a acizilor carboxilici din lichidul rezultat de la fermentaţia citrică
ANCA EMANDI, C. TĂRĂBĂŞANU, POMPILIA GHEORGHE şi ŞTEFANIA GHEORGHE	11-15	Coloranţi azoici cationici derivaţi ai tetrafluoboratului de N-(4'-aminofenilen)-2,4,6-trimetilpiridiniu
LUMINIŢA SIMOIU, MIHAELA BĂNICERU şi I. TRANDAFIR	16-18	Proprietăţi de exces în sisteme binare conţinând tetraclorura de carbon
C. SÂRBU şi L. JÄNTSCHI	19-24	Validarea şi evaluarea statistică a metodelor analitice prin studii comparative I. Validarea metodelor analitice folosind analiza de regresie
A.F. DĂNEŢ, MIHAELA BADEA, A. CIUCU şi S. JIPA	25-30	Dozarea prin injectare în flux (FIA) cu detecţie chemiluminometrică a ionilor de mercur (II) prin inhibiţia alcooloxidazei
N. BONCIOCAT, C. MIHAILCIUC şi LILIANA IVANOV	31-35	Sisteme electrochimice izoterme obţinute prin cuplarea în serie, în circuit închis, a unor interfeţe dintre două soluţii electrolitice nemiscibile
V. SAHINI	36	Industria comparată a polimerilor sintetici în România
SONIA GUTT şi Gh. GUTT	37-42	Contribuţii la măsurarea şi la interpretarea distribuţiei secundare a curentului în cadrul depunerilor galvanice
I. SAVA, MARIA BRUMĂ, R. SADOWSKI şi M. HELFANT	43-49	Analiza XPS a unor polifenilchinoxalin-imid-amide
M. CRISTEA, S. AGACHI şi A. IMRE	50-55	Aspecte noi privind îmbunătăţirea măsurării debitelor cu ajutorul diafragmelor utilizând calculatoarele
V.V. JINESCU şi I.C. POPESCU	56-63	Reactoare de foartă înaltă presiune cu componente fabricate din aliaje sinterizate de carburi de Wo şi Co(II)
S. PETRESCU, I. MĂMĂLIGĂ şi MARIA IVANICIUC (scurtă comunicare)	64-67	Determinarea factorului de amplificare al transferului de masă pentru procese de chemosorbţie
M. ZAMFIR	68-72	BIOTEHNOLOGIE Procese metilante. IX

Anunţuri 15, 24, 30, 35, 42, 63 • Documentare 73 • Index alfabetic de subiecte şi autori pe anul 1997 75, 80 • Recenzie 36

CONTENTS

C. LUCA
Prof. Dr. Docent Alexandru Duca, Professor and School Founder, at this 80 th Anniversary 5

D. CAȘCAVAL, C. ONISCU, ADINA DUMITRAȘCU, A. CHICHIRĂU, LUMINIȚA TOMA
Selective Extraction of the Carboxylic Acids from the Citric Fermentation Liquid 7

ANCA EMANDI, C. TĂRĂBĂȘANU, POMPILIA GHEORGHE, ȘTEFANIA GHEORGHE
Azoic Cationic Dyestuff, Derived from N-(4'-Aminophenylene)-2,4,6-Trimethylpiridine Tetrafluoroborate 11

LUMINIȚA SIMOIU, MIHAELA BĂNICERU, I. TRANDAFIR
Excess Properties in the Binary Systems Containing Carbon Tetrachloride 16

C. SÂRBU, L. JÄNTSCHI
Statistic Validation and Evaluation of the Analytic Methods by Comparative Studies. I. Analytical Methods Validation by Regression Analysis 19

A.F. DĂNEȚ, MIHAELA BADEA, A. CIUCU, S. JIPA
Flux Injection Analysis (FIA) with Mercury Ions Chemiluminescence Detection (II) by Alcoholoxidaze Inhibition 25

N. BONCIOCAT, C. MIHAILCIUC, LILIANA IVANOV
Isothermal Electrochemical Systems Obtained by Series Coupling in Closed Circuit of Some Interfaces between Two Nonmiscible Electrolytical Solutions 31

V. SAHINI
The Compared Industry of Synthetic Polymers in Romania 36

SONIA GUTT, Gh. GUTT
Contributions to Measuring and Interpreting the Flow Secondary Distribution in the Galvanic Depositions 37

I. SAVA, MARIA BRUMĂ, R. SADOWSKI, M. HELFANT
XPS Analysis of Some Polyphenylquinoxaline-Imide-Amide 43

M. CRISTEA, S. AGACHI, A. IMRE
New Aspects on Improving the Flow Measurement with Diaphragms, by Using Computers 50

V.V. JINESCU, I.C. POPESCU
Very High Pressure Reactors with Components Made-up of Wo and Co Sintered Carbide Alloys. II 56

S. PETRESCU, I. MĂMĂLIGĂ, MARIA IVANICIUC
Determination of the Mass Transfer Amplification Factor for Chemisorbtion Processes 64

M. ZAMFIR
Biotechnology. Methylating Processes. IX 68

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

C. LUCA
Maître et créateur d'école, Dr. doc. Alexandru Duca à 80 ans 5

D. CAȘCAVAL, C. ONISCU, ADINA DUMITRAȘCU, A. CHICHIRĂU, LUMINIȚA TOMA
L'extraction sélective des acides carboxiliques du liquid de la fermentation citrique 7

ANCA EMANDI, C. TĂRĂBĂȘANU, POMPILIA GHEORGHE, ȘTEFANIA GHEORGHE
N-(4'aminophenilen)-2,4,6-triméthylpiridiniu 11

LUMINIȚA SIMOIU, MIHAELA BĂNICERU, I. TRANDAFIR
Des propietées d'excès dans des systemes binaires qui contiennent de tetraclorure de carbon 16

C. SÂRBU, L. JÄNTSCHI
La validation et l'évaluation statistique des méthodes analitiques par des études comparatives I. La validation des méthodes analitiques en employant l'analyse de régression 19

A.F. DĂNEȚ, MIHAELA BADEA, A. CIUCU, S. JIPA
Le dosage par injection dans le flux (FIA) avec détection chemiluminometrique des ions de Hg (II) par l'inhibition de l'alcooloxydase 25

N. BONCIOCAT, C. MIHAILCIUC, LILIANA IVANOV
Des systemes électrochimiques isothermes obtenus par l'accouplement en série dans un circuit fermé, des interfaces parmi deux solutions électrolytiques 31

V. SAHINI
L'industrie comparative des polymères synthètiques en Roumanie 36

SONIA GUTT, Gh. GUTT
Des contributions au mesurage et à l'interprétation de la distribution secondaire du courant dans les dépôts galvaniques 37

I. SAVA, MARIA BRUMĂ, R. SADOWSKI, M. HELFANT
L'analyses XPS des polifenilchinoxalin-imid-amides 43

M. CRISTEA, S. AGACHI, A. IMRE
Des points de vue sur l'amélioration du mesurage des débits à l'aide des diaphragmes en employant les computers 50

V.V. JINESCU, I.C. POPESCU
Des reacteurs de très haute pression avec des composantes manufacturé des alliages synthèrisés de carbures de Wo et Co. II. 56

S. PETRESCU, I. MĂMĂLIGĂ, MARIA IVANICIUC
Le détermination du facteur d'amplification du transfert de masse pour des processus de chemosorbtion 64

M. ZAMFIR
Biotechnologie. Des processus méthilantes. IX 68

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

C. LUCA
Der 80 - ste Geburtstag Profesor Dr. Doz. Alexander Duca, ein Schulberünder 5

D. CAȘCAVAL, C. ONISCU, ADINA DUMITRAȘCU, A. CHICHIRĂU, LUMINIȚA TOMA
Selektivextraktion von Karboxylsäuren aus der bei Zitronengärung anfallenden Flüssigkeit 7

ANCA EMANDI, C. TĂRĂBĂȘANU, POMPILIA GHEORGHE, ȘTEFANIA GHEORGHE
Kationische Azosäurefarbstoffe als Derivate von Tetrafluoborat des N-(4'-aminophenylen)-2,4,6-Trimethylpyridiums 11

LUMINIȚA SIMOIU, MIHAELA BĂNICERU, I. TRANDAFIR
Überschusseigenschaften in Binärsystemen enthaltend Tetrachlorkohlenstoff 16

C. SÂRBU, L. JÄNTSCHI
Validierung und statistische Auswertung der analytischen Methoden durch vergleichende Studien I. Validierung der analytischen Methoden unter Verwendung der Regressionsanalyse 19

A.F. DĂNEȚ, MIHAELA BADEA, A. CIUCU, S. JIPA
Durchlauf-Injektionsdosierung (FIA) mit chemiluminometrischem Nachweis der Quecksilberionen (II) durch Inhibation der Alkoholzydase 25

N. BONCIOCAT, C. MIHAILCIUC, LILIANA IVANOV
Isotherme elektrochemische Systeme, die durch die Reihenkopplung - im geschlossenen Kreis - von Grenzflächen zwischen zwei unmischbaren Elektrolytlösungen erzielt werden 31

V. SAHINI
Vergleichungen bettrefend der Synthetischepolymerindustrie in Rumänien 36

SONIA GUTT, Gh. GUTT
Beiträge zur Messung und Auslegung der Sekundärverteilung des Stromes innerhalb der galvanischen Abscheidungen 37

I. SAVA, MARIA BRUMĂ, R. SADOWSKI, M. HELFANT
XPS-Analyse von Polyphenylchinoxalinimidamiden 43

M. CRISTEA, Ş. AGACHI, A. IMRE
Neue Aspekte betreffend die Verbesserung der Messung von Durchflussmengen mittels Blenden unter Verwendung von Rechnern 50

V.V. JINESCU, I.C. POPESCU
Höchstdruckreaktoren mit aus Wo-und Co-Sinterlegierungen hergestellten Bestandteilen. II. 56

S. PETRESCU, I. MĂMĂLIGĂ, MARIA IVANICIUC
Bestimmung des Verstärkungsfaktors von Massenübergang für Chemosorptionsprozesse 64

M. ZAMFIR
Biotechnologie
Methylierungsprozesse IX 68

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

К. ЛУКА
Профессор и основатель школ др.доц. Александр Дука на 80 лет 5

Д. КАШКАВАЛ, К. ОНИСКУ, АДИНА ДУМИТРАШКУ, А. КЙКЙРАУ. ЛУМЙНЙЦА ТОМА
Селективное э́кстрагирование карбоновых кислот из жидкости от лимоннокислого брожения 7

АНКА ЙЕМАНДЙ, К. ТАРАБАШАНУ, ПОМПЙЛЙЯ ГЕОРГЕ
Производные катионные азойстые красители тетрафлуобората N-(4' аминофенилен) -2,4,6-триметилпиридина 11

ЛУМИНИЦА СИМОЮ, МИХАЕЛА БАНИЧЕРУ, И. ТРАНДАФИР
Избыточные характеристики в бинарных системах с четырёххлористым углеродом 16

К. СЫРбУ, Л. ЖАНТСКЙ
Статистическое утверждение и оценка аналитических методов путём сравнителбных э́тюдов I. Утверждение аналитических методов, используя анализ регрессии 19

А. ДАНЕЦ, МЙХАЕЛА БАДЕА, А. ЧЬУКУ, С. ЖИПА
Поточная (FIA) инжекционная дозировка с хемилюминометрическом детектированием ртутных ионов (II) путём ингибирования алкоголоксидазы 25

Н. БОНЧЬЁКАТ, К. МИХАИЛЧЬУК, ЛЙЛЙЯНА ИВАНОВ
Изотермические э́лектрохимические системы полученные путём сериного соединения в замкнутой линий нескольких поверхностей контакта между несмешиваемых э́лектролитических растворах 31

В. САХИНИ
Сравнительная промышленность синтетических полимеров в Румынии 36

СОНИЯ ГУТТ, Г. ГУТТ
Вклады относительно вторичного распределения потока в оцинкованных осадках 37

И. САВА, МАРЙЯ БРУМА, Р. САДОВСКИ, М. ХЕЛЬФАНТ
XPS анализ нескольких полифенилхиноксалин-имид-амидов 43

М. КРИСТЕА, Ш. АГАКЙ, А. ЙМРЕ
Новые аспекты относительно улучшения измерения расходов с помощю диафрагм используя ЭВМ 50

В. В. ЖЙНЕСКУ, Й. ПОПЕСКУ
Реакторы очень высокогодавления с компонентами из синтеризованных сплавов карбидов Wo и Co II 56

С. ПЕТРЕСКУ, Й. МАМАЛЙГА, МАРЙЯ ЙВАНЬЧУК
Определение коеффициента усиления массоперехода для хемисорбционных прпоцессов 64

М. ЗАМФИР
Биотехнология. Метилированные процессы IX 68

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România уу

KÉMIAI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR 1981

Profesor şi creator de şcoală

Doctor docent ALEXANDRU DUCA la 80 de ani

Profesorul Alexandru Duca s-a născut la 25 octombrie 1917 în oraşul Gherla, judeţul Cluj, unde a urmat şcoala primară şi liceul. Studiază chimia la Universitatea din Cluj şi apoi la Universitatea din Timişoara, unde a absolvit Facultatea de Chimie în anul 1942. Este numit, în acelaşi an, asistent la Catedra de Chimie Anorganică şi Chimie Analitică de la Universitatea din Cluj, unde începe activitatea didactică sub îndrumarea Academician Profesor Raluca Ripan. Urmează Şcoala de Ofiţeri de Rezervă la Galaţi, după care devine combatant în cel de-al doilea război mondial şi cade prizonier în URSS de unde revine în ţară în 1947. Şi-a reluat imediat activitatea didactică la Universitatea din Cluj, unde susţine teza de doctorat "Contribuţii asupra structurii acizilor periodici şi heterocombinaţiilor corespunzătoare" obţinând calificativul "Excepţional".

În anul 1950 este numit conferenţiar la aceeaşi catedră, disciplina "Microchimie". În paralel, lucrează la Institutul de Chimie al Academiei Române din Cluj şi în comisia de chimie a Filialei Cluj a Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor.

Din anul 1965 este numit profesor, şef de catedră la Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" din Iaşi la Catedra de Chimie Analitică a Facultăţii de Chimie Industrială.

În anul 1968 primeşte titlul de doctor docent ştiinţific şi conducerea de doctorat în Chimie Analitică.

Profesorul Alexandru Duca este ales în 1970 membru al Academiei de Ştiinte din New York.

Activitatea didactică a Profesorului Alexandru Duca se remarcă prin contribuţiile importante aduse în predarea disciplinei de chimie prin introducerea metodelor moderne de analiză instrumentală, în trecut neglijate în planurile de învăţământ.

Deşi în deplină putere creatoare, este pensionat în anul 1983, dar îşi continuă activitatea cu aceeaşi pasiune în calitate de profesor consultant la Catedra de Chimie Analitică, înconjurat de numeroşi doctoranzi şi colaboratori pe care îi orientează către domenii de actualitate ale chimiei analitice ca: electrozi modificaţi chimic; tehnici voltametrice noi; spectroelectrochimie; metode de analiză combinate ş.a.

Profesorul Alexandru Duca a publicat 9 manuale şi monografii de chimie analitică, peste 140 de lucrări ştiinţifice şi a obţinut 10 brevete de invenţie. A participat la numeroase manifestări ştiinţifice în ţară şi în străinătate (Europa şi America).

Prin activitatea de cercetare ştiinţifică, împreună cu numeroşii săi colaboratori, Profesorul Alexandru Duca a adus contribuţii de mare valoare ştiinţifică în domenii ale chimiei anorganice şi ale chimiei analitice, dintre care:

- "Izo- şi hetero-policombinaţii", domeniu în care publică 36 de lucrări împreună cu colaboratorii, lucrări care au primit Premiul Academiei Române în anul 1966.

- "Separarea, concentrarea şi dozarea reniului din concentrate de molibdenită", cercetări care au dus la elaborarea de tehnologii de obţinere a concentratelor de reniu. Se remarcă cu prioritate cercetările referitoare la identificarea şi dozarea reniului din molibdenită.

- "Obţinerea molibdenului metalic şi a molibdatului de amoniu din concentrate de MoS_2", un grup de lucrări premiate de Academia Română în anul 1953.

- "Metode microanalitice pentru determinarea de specii ionice, simple şi/sau complexe", prin tehnici potenţiometrice şi voltametrice, cu aplicaţii eficiente în diverse sectoare industriale.

- "Contribuţii analitice în clasa antibioticelor": grup de lucrări cu aplicaţii multiple în industria de antibiotice.

- "Cercetări voltametrice şi potenţiometrice în clasa polimerilor conductori", prin care s-au adus elucidări importante cu privire la voltametria şi potenţiometria cu electrozi ion-selectivi prin care s-a evidenţiat comportarea dopanţilor ionici: H^+; Na^+, K^+; Cl^-; I^-; ClO_4^-; IO_6^-; $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$, cu aplicaţii analitice ale electrozilor polimer conductibili ca senzori. În această direcţie, Profesorul Alexandru Duca colaborează cu mai multe catedre şi laboratoare de cercetare din Iaşi şi Bucureşti.

Numeroase alte metode de analiză şi control analitic tehnologic şi de calitate, au fost elaborate, de asemenea, de Profesorul Alexandru Duca şi colaboratorii săi.

Din cercetările abordate s-au desprins temele a numeroase teze de doctorat conduse ştiinţific de Profesorul Alexandru Duca, teze care au permis afirmarea în domeniul chimiei analitice a 24 de chimişti şi ingineri chimişti, recunoscuţi azi ca specialişti activi în cercetare, în învăţământul superior şi în industrie.

Întrega activitate didactică şi de cercetare ştiinţifică a Profesorului Alexandru Duca aduce contribuţii recunoscute în afirmarea chimiei analitice româneşti, ca o componentă importantă şi indispensabilă în dezvoltarea tehnologiei şi ingineriei chimice, în progresele biotehnologiilor, în monitorizarea mediului ambiant, precum şi în perfecţionarea predării chimiei analitice în acord cu direcţiile de specializare a viitorilor chimişti şi ingineri chimişti .

Colegii Profesorului Alexandru Duca, din catedrele de Chimie Analitică din Iaşi, Timişoara, Cluj-Napoca şi Bucureşti, se alătură numeroşilor colaboratori ai Domniei Sale, cu cele mai respectoase şi frumoase gânduri de apreciere, mulţumiri pentru prestigioasa contribuţie la dezvoltarea ştiinţelor chimice în România, urându-i sănătatea necesară pentru a rămâne acelaşi tânăr şi profilic om de ştiinţă.

La aceste frumoase gânduri şi urări s-au alăturat cu deosebită simpatie, membrii Societăţii de Chimie din România, ai Societăţii de Inginerie Chimică din România şi ai Societăţii de Chimie Analitică din România.

DAN CAȘCAVAL
CORNELIU ONISCU
ADINA DUMITRAȘCU
ALEXANDRU CHICHIRĂU
LUMINIȚA TOMA

Extracția selectivă a acizilor carboxilici din lichidul rezultat de la fermentația citrică

C.Z.: 661.734.1

Based on the obtained results in the reactive extraction of carboxylic acids contained in citric fermentation broths, by Amberlite LA-2 in butyl acetate, a selective separation method of citric acid, malic acid and succinic has been proposed. Using a molar ratio of 1:1 between dicarboxylic acids and Amberlite LA-2, and adding 2-octanol as a phase modifier, the selectivity of extraction can be enhanced.

Acidul citric constituie unul dintre acizii carboxilici cu cea mai mare importanță economică, având multiple utilizări în industria alimentară și farmaceutică, motiv pentru care cerințele mondiale în acid citric se află într-o continuă creștere. Obținerea sa pe cale biochimică reprezintă unul dintre procedeele aplicate intensiv la scară industrială, biosinteza realizându-se cu ajutorul microorganismului Aspergillus niger cultivat pe substrat de melasă.

Însă, prezența în lichidul rezultat din fermentație și a altor acizi carboxilici (în principal, acidul malic și acidul succinic) complică tehnologia de separare și purificare a acidului citric, fiind necesare o serie de etape laborioase cu consumuri ridicate de materiale și energie. Industrial, separarea acidului citric se realizează prin precipitarea sub formă de săruri de calciu ale acizilor citric, malic și succinic, solubilizarea la cald a citratului de calciu și eliberarea acidului citric prin adăugare de acid sulfuric [1].

În determinările experimentale efectuate s-a analizat posibilitatea separării selective a acizilor carboxilici din lichidul de fermentație prin utilizarea extracției reactive. Pentru aceasta, s-au stabilit inițial mecanismele de extracție individuală a fiecărui acid și apoi, pe baza datelor oferite de studiile preliminare, s-a realizat extracția selectivă a acizilor malic și succinic din soluția apoasă inițială.

Partea experimentală

Instalația de laborator utilizată pentru extracția reactivă constă dintr-o coloană de sticlă cu agitare vibratorie a fazelor, descrisă în lucrările [2,3].

Extracția reactivă s-a realizat cu o soluție de 42 g L^{-1} Amberlite LA-2 în acetat de butil, solventul fiind regenerat după fiecare proces de extracție prin tratare cu o soluție 5% de carbonat de sodiu și, apoi, reutilizat. Pentru mărirea eficienței extracției reactive la concentrații inițiale mari ale acizilor carboxilici în soluție, în solvent s-a adăugat în proporție de 16,67% 2-octanol ca modificator de fază.

Pentru studiul extracției individuale a acizilor carboxilici s-au folosit soluții apoase cu următoarele concentrații inițiale: acid citric 4,86 - 60,0 g L^{-1}; acid malic 7,80 - 60,0 g $.L^{-1}$; acid succinic 4,55 - 55,0 g $.L^{-1}$.

Separarea selectivă a acestor acizi carboxilici s-a studiat pentru diferite soluții apoase conținând amestecuri ale acizilor citric, malic și succinic, cu respectarea proporției în care rezultă acești componenți în urma procesului de fermentație, respectiv: acidul citric se obține într-o concentrație de 50 g L^{-1} și reprezintă între 80-95% din conținutul total de acizi carboxilici din lichidul de biosinteză [1]. Astfel, într-o serie de determinări s-a menținut constantă concentrația acidului citric la valoarea de 50 g L^{-1}, iar concentrația totală a acizilor malic și succinic, luați în cantități egale, a variat între 4 și 20 g L^{-1}. Apoi, s-au folosit soluții cu un conținut total de acizi malic și succinic constant de 16 g L^{-1}, concentrația acidului citric variind între 10 și 60 g L^{-1}.

Extracția reactivă s-a realizat la un raport volumic între faza apoasă și faza organică de 1:1,

Ing. DAN CAȘCAVAL, prof. dr. ing. CORNELIU ONISCU, ing. ADINA DUMITRAȘCU, ing. ALEXANDRU CHICHIRĂU și ing. LUMINIȚA TOMA, Universitatea Tehnică "G. Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială

lucrându-se cu câte 25 mL din fiecare fază. Temperatura a fost menținută la valoarea de 25°C, prin intermediul mantalei de termostatare a coloanei de extracție. Timpul de extracție a fost de 1 min. Separarea emulsiei formate s-a realizat într-un separator centrifugal la o turație de 4000 rot min^{-1}.

Evoluția procesului de extracție s-a urmărit prin titrarea pH-metrică cu o soluție 3.10^{-2} N hidroxid de sodiu a soluției apoase inițiale și a rafinatului, analiza datelor și determinarea randamentului separării făcându-se prin compararea curbelor de titrare obținute.

Randamentul extracției reactive s-a calculat cu expresia:

$$Y = (1 - C_{ar} / C_a) \cdot 100$$

Randamentele teoretice de extracție, corespunzătoare mecanismelor propuse, au fost calculate cu aceeași expresie, însă considerând că difuzia nu opune nici o rezistență la procesul global de transfer al acizilor și că extractul reacționează în totalitate cu acizii carboxilici.

Rezultate și discuții

Extracția reactivă cu Amberlite LA-2 a acizilor carboxilici decurge prin intermediul unei reacții interfaciale cu formarea în fază organică a complecșilor acid-extractant a căror structură depinde de raportul molar între componenții sistemului de extracție. Expresia generală a reacției interfaciale de echilibru este:

$$mR(COOH)_{n(aq)} + pA_{(o)} \rightleftharpoons [R(COOH)_n]_m A_{p(o)}$$

$R(COOH)_n$ reprezentând acidul carboxilic, respectiv n = 2 pentru acidul malic și acidul succinic, n = 3 pentru acidul citric. Separarea prin extracție reactivă poate decurge prin intermediul a trei mecanisme diferite:

a. Pentru rapoarte molare m:p mult mai mici decât 1, extracția reactivă decurge cu formarea unor complecși de tipul $R(COOH)_nA_p$ în care p=n și m=1.

b. În condițiile unui raport m:p apropiat de 1, la formarea complexului vor participa acidul și extractantul în proporție echimoleculară: $R(COOH)_nA$.

c. Dacă se supun extracției reactive în solvenți nepolari acizi carboxilici existenți în concentrații inițiale ridicate în faza apoasă, există posibilitatea apariției așa-numitei "a treia fază" cu un conținut ridicat de acizi, complecșii având următoarea structură generală: $[R(COOH)_n]_mA$. În scopul separării rapide a emulsiei create de apariția celei "de-a treia faze" în solvent se adaugă un modificator de fază, în general un alcool alifatic cu catenă lungă (cel mai utilizat fiind dodecanolul), care mărește solubilitatea complexului acid în fază organică [4].

În lucrare s-a utilizat 2-octanolul ca modificator de fază.

Pentru stabilirea mecanismului extracției reactive individuale a acizilor citric, malic și succinic s-au trasat variațiile randamentului separării cu concentrația acizilor și s-au comparat cu valorile teoretice corespunzătoare mecanismelor posibile de extracție a., b. și c. (fig. 1-3).

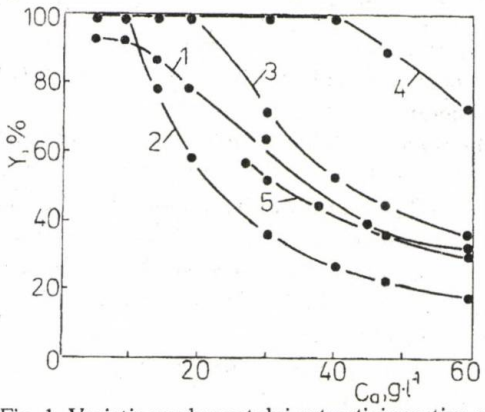


Fig. 1. Variația randamentului extracției reactive a acidului citric cu concentrația sa în faza apoasă (1-date experimentale; 2-variația teoretică a randamentului conform mecanismului a.; 3-variația teoretică a randamentului conform mecanismului b.; 4- variația teoretică a randamentului conform mecanismului c.; 5-date experimentale obținute cu 2-octanol în solvent)

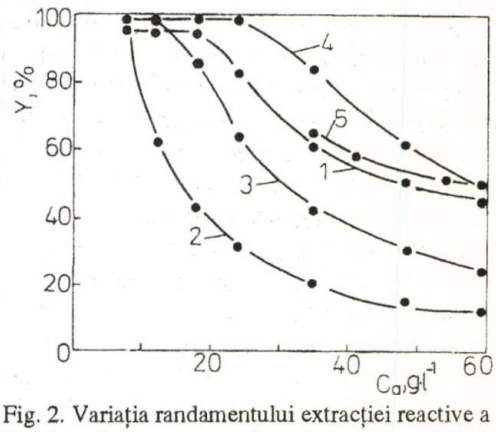


Fig. 2. Variația randamentului extracției reactive a acidului malic cu concentrația sa în faza apoasă (1-date experimentale; 2-variația teoretică a randamentului conform mecanismului a.; 3-variația teoretică a randamentului conform mecanismului b.; 4- variația teoretică a randamentului conform mecanismului c.; 5-date experimentale obținute cu 2-octanol în solvent)

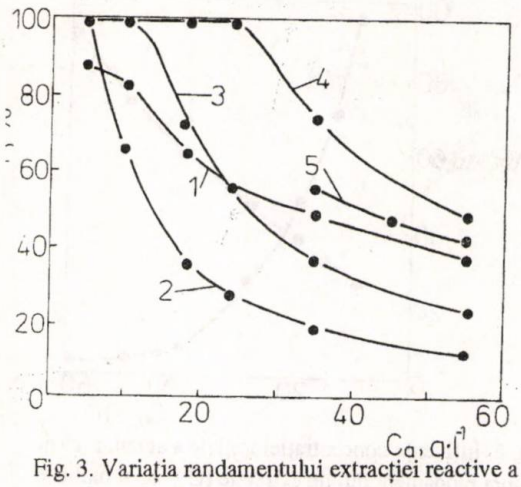


Fig. 3. Variația randamentului extracției reactive a acidului succinic cu concentrația sa în faza apoasă (1-date experimentale; 2-variația teoretică a randamentului conform mecanismului a.; 3-variația teoretică a randamentului conform mecanismului b.; 4- variația teoretică a randamentului conform mecanismului c.; 5-date experimentale obținute cu 2-octanol în solvent)

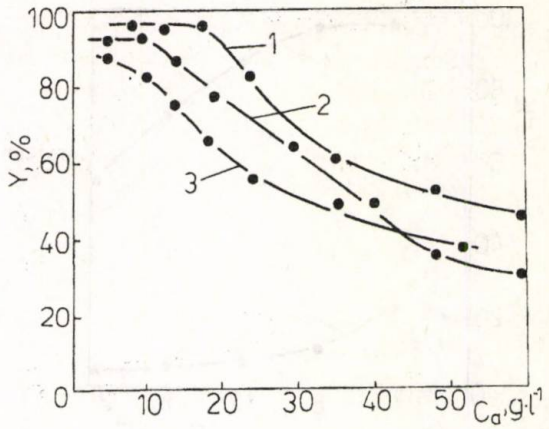


Fig.4. Variația comparativă a randamentului extracției reactive a acizilor citric, malic și succinic (1-acidul malic; 2-acidul citric; 3-acidul succinic)

Indiferent de natura acidului, se constată că până la o valoare a raportului molar dintre acid și extractant de 0,8-1,1 extracția reactivă decurge conform mecanismului b. Concentrațiile maxime ale acizilor până la care rămâne valabil mecanismul b de extracție sunt, conform figurilor 1-3, următoarele:

- acidul citric: 17,0 g L^{-1}; acidul malic: 17,4 g.L^{-1}; acidul succinic: 13,0 g.L^{-1}.

Odată cu creșterea concentrației peste aceste valori se produce modificarea treptată a mecanismului de extracție, astfel că până la o concentrație de 50 g.L^{-1} acid malic și de 55 g.L^{-1} acid succinic extracția decurge atât prin intermediul reacției b, cât și prin intermediul reacției c. Depășirea acestui interval de concentrații determină realizarea extracției numai după mecanismul c, unde m = 2. Însă, variația randamentului separării acizilor individuali din soluții concentrate sugerează că numai în cazul acizilor malic și succinic are loc formarea unor complecși acizi de tipul $2R(COOH)_2A$ în solvent. Comportarea diferită a acidului citric ar putea fi rezultatul masei moleculare ridicate și a structurii acestuia.

Adăugarea 2-octanolului în faza organică a avut un efect contrar în funcție de natura acizilor. Astfel, în cazul acidului citric prezența 2-octanolului a condus la o separare rapidă a fazelor și la o reducere a gradului de extracție cu o valoare cuprinsă între 2 și 13% (fig. 1). 2-octanolul determină, de asemenea, o separare rapidă a emulsiei și la extracția acizilor malic și succinic, mărind, în schimb, gradul de extracție cu 2-5% (fig. 2 și 3).

Datele obținute indică posibilitatea separării selective a acestor acizi prin extracție reactivă în condițiile în care concentrația lor în lichidul rezultat de la fermentația citrică este de 50 g.L^{-1} acid citric și 4 g.L^{-1} concentrație totală acid malic și acid succinic, deoarece diferența între randamentele de separare corespunzătoare acestor concentrații sunt de circa 55-60% (fig. 4). Această diferență se accentuează dacă se adaugă 2-octanol în solvent.

Pe baza acestor premise, s-a studiat, în continuare, variația randamentului extracției acidului citric, pe de o parte, și a acizilor malic și succinic pe de altă parte cu concentrația lor, păstrându-se constantă fie concentrația acidului citric, fie concentrația totală a acizilor malic și succinic. Curbele obținute sunt redate în figurile 5 și 6.

Din figura 5 se observă că în domeniul concentrațiilor totale reduse ale acizilor malic și succinic, sub 8 g.L^{-1}, extracția reactivă a acestor acizi decurge cu randamente de 96% comparativ cu randamentul de extracție a acidului citric care este de 22%. Creșterea concentrației acizilor malic și succinic determină reducerea accentuată atât a eficienței extracției acestora, cât și a eficienței extracției acidului citric. Însă, în condițiile unui raport molar inițial dintre acizii malic și succinic și Amberlite LA-2 de 1:1 (corespunzător, în condițiile experimentale, unei concentrații inițiale totale a acizilor dicarboxilici de 15 g.L^{-1}), randamentul extracției acidului citric este de 5%, iar al extracției celorlalți acizi de 73%, astfel că printr-o extracție în mai multe etape se pot îndepărta total acizii malic și succinic din soluția apoasă.

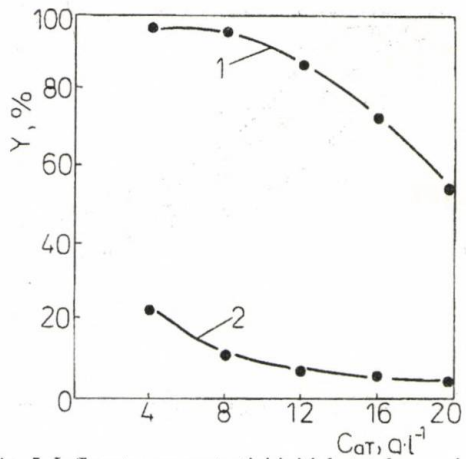


Fig. 5. Influența concentrației inițiale totale, a acizilor malic și succinic asupra randamentului de extracție (C_a acid citric = 50 g.L^{-1}; 1-extracția reactivă a acizilor malic și succinic; 2-extracția reactivă a acidului citric)

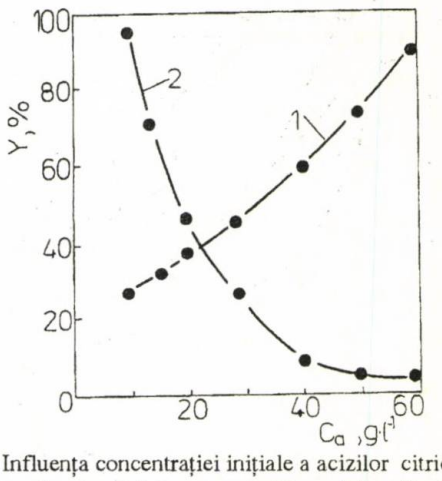


Fig. 6. Influența concentrației inițiale a acizilor citric asupra randamentului de extracție (C_{aT} acizi malic și succinic = 15 g.L^{-1}; 1-extracția reactivă a acizilor malic și succinic; 2-extracția reactivă a acidului citric)

Supunându-se extracției 25 mL soluție care conținea inițial 50 g.L^{-1} acid citric și 4 g.L^{-1} acizi malic și succinic cu 25 mL acetat de butil care conține 12 g.L^{-1} Amberlite LA-2 (raport molar acizi dicarboxilici: Amberlite LA-2 1:1) s-a obținut o extracție în proporție de 95% a acizilor malic și succinic și 4% a acidului citric.

Dacă se menține constantă valoarea concentrației totale a acizilor malic și succinic, iar extracția se realizează la un raport molar acizi dicarboxilici: extractant de 1 :1, gradul de extracție al acidului citric scade puternic odată cu creșterea concentrației acestuia, de la 95% la o concentrație de 10 g.L^{-1} la 4% la 60 g.L^{-1}, în paralel cu creșterea gradului de extracție a acizilor malic și succinic de la 27% la 89% (fig. 6).

Pentru stabilirea influenței prezenței în solvent a 2-octanolului asupra selectivității separării acizilor s-a supus extracției o soluție cu o concentrație inițială a acidului citric de 50 g.L^{-1} și o concentrație totală a acizilor malic și succinic de 15 g.L^{-1}, obținându-se o creștere a randamentului de extracție a acizilor dicarboxilici de la 73% la 78%, concomitent cu reducerea eficienței extracției acidului citric de la 5% la 3%.

Concluzii

Datele oferite de acest studiu au indicat posibilitatea extracției reactive selective a acizilor malic și succinic din soluția apoasă în care aceștia se găsesc în amestec cu acidul citric, ca rezultat al diferenței semnificative între valorile randamentului de separare corespunzătoare unei concentrații ridicate a acidului citric și a unor concentrații reduse ale acizilor malic și succinic. O condiție de bază în realizarea unei separări selective o constituie utilizarea unui raport între acizii dicarboxilici și extractantul de tip Amberlite LA-2 egal cu 1.

Eficiența separării selective poate fi îmbunătățită prin adăugarea în solvent a 2-octanolului, care mărește viteza de separare a fazelor, mărește gradul de extracție a acizilor malic și succinic și reduce gradul de extracție a acidului citric. Metoda de separare propusă prezintă avantajul unei simplificări a tehnologiei de separare și purificare a acidului citric obținut prin procese de fermentație, reducând numărul de etape intermediare de separare și consumul de materiale și energie. În paralel cu obținerea unor soluții pure de acid citric, prin acest procedeu se pot recupera și acizii malic și succinic.

Notații

Y - randamentul extracției reactive, %;
C_a - concentrația inițială a acidului carboxilic în faza apoasă, g.L^{-1};
C_{ar} - concentrația acidului carboxilic în rafinat, g.L^{-1};
C_{aT} - concentrația totală inițială a acizilor malic și succinic în faza apoasă, g.L^{-1};
A - extractantul Amberlite LA-2;
(aq),(o) - notații pentru faza apoasă, respectiv faza organică.

Bibliografie

1. ONISCU, C., Tehnologia produselor de biosinteză, Ed. Tehnică, București, 1978, p. 295
2. ONISCU, C., CAȘCAVAL, D., HOROBA, E. și DUMITRESCU, A., Rev. Chim. (București), **44**, 1993, p. 1021
3. ONISCU, C. CAȘCAVAL, D. și TUDOSE, R., Rev. Chim. (București), **39**, p. 1343
4. REHM, H.J., REED, G., PUHLER, A. și STADLER, P., (Ed.), Biotechnology, Weinheim, Germania, **3**, 1993, p. 569

Intrat în redacție: 5 VI 1996

ANCA EMANDI
CORNEL TĂRĂBĂȘANU
POMPILIA GHEORGHE
ȘTEFANIA GHEORGHE

Coloranți azoici derivați ai tetrafluoboratului de N(4'-aminofenilen)-2,4,6-trimetilpiridiniu

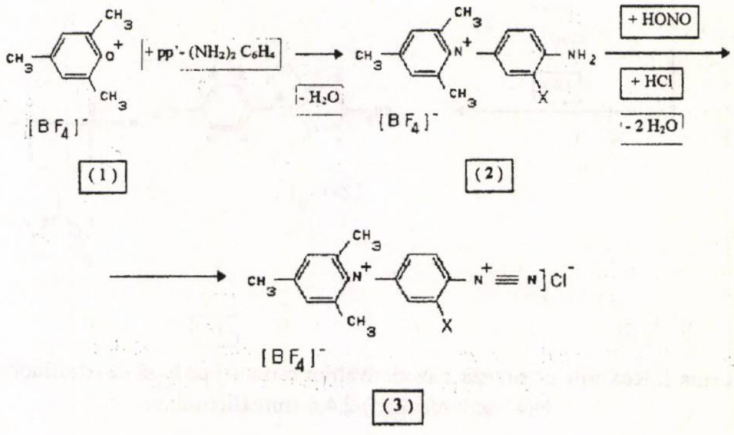
C.Z.: 667.213

A new series of azo dyes derived from N-(4'-aminofenilen)-2,4,6-trimetilpiridinium tetrafluoborate were prepared and characterized by elemental and spectroscopic analyses. For the cationic dyes obtained m-diethylaminophenol, 1-(2'-benzthyazolil)-3-methyl-pyrazolyn-5-one, 1-phenyl-3-methyl-pyrazolyn-5-one were used as couplantes.
The new azo-dyes synthetized were investigated by elemental analyses, melting points and IR, UV-VIS, NMR spectroscopic methods.

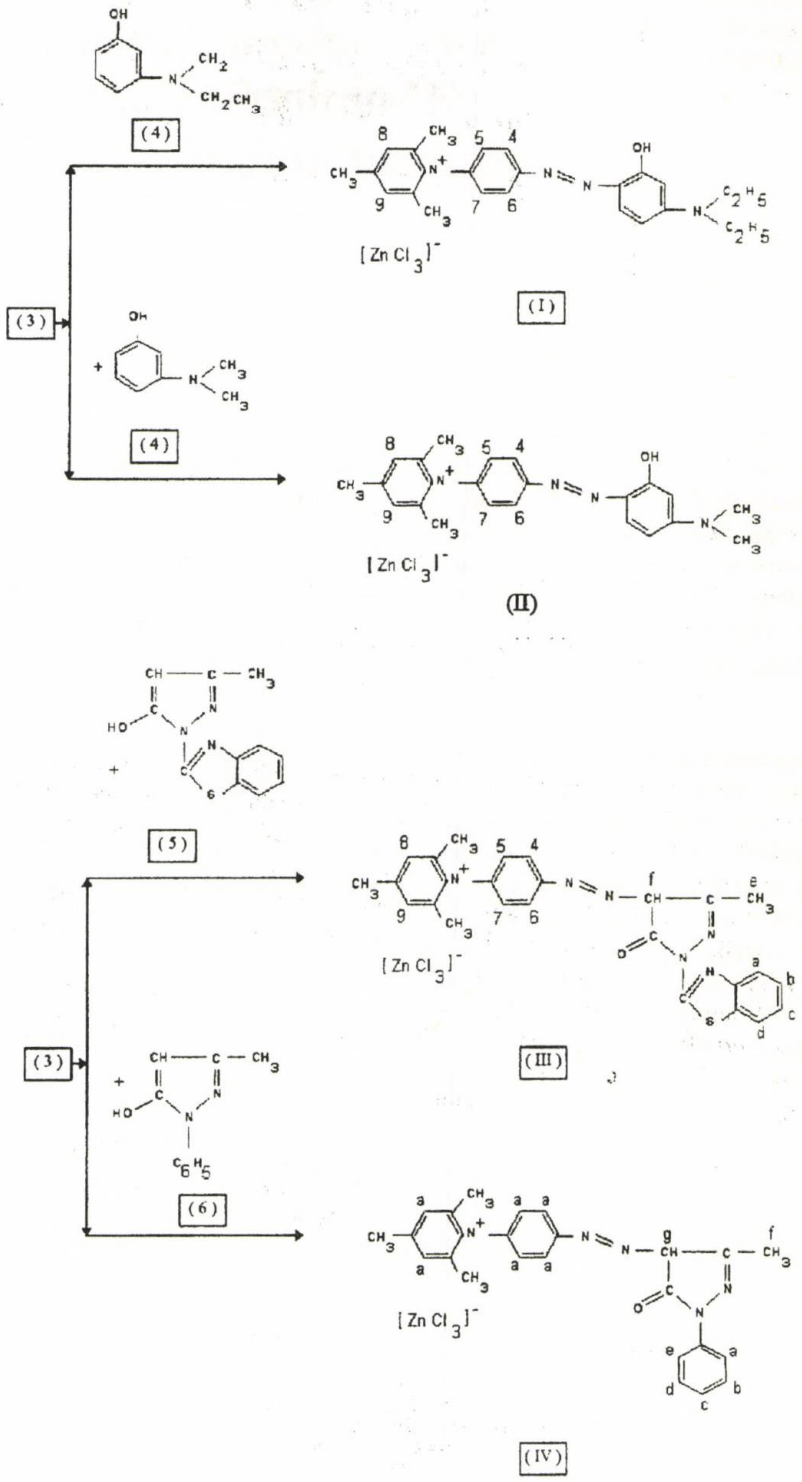
Au fost sintetizați o serie de coloranți azoici cationici noi pe bază de săruri de piridiniu folosind ca diazotantă tetrafluoborat de N-(4'-aminofenilen)-2,4-6-trimetilpiridiniu. Cuplantele folosite au fost: m-dietilaminofenol, 1-(2'-benztiazoli)-3-metil-5-pirazolona, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. Azoderivații obținuți au fost caracterizați prin analize elementare, spectre IR, UV-VIS, RMN.

Plecând de la ideea că fibrele PNA nu se pot colora convențional decât cu coloranți de tip cationic [1,2] și ținând cont de dificultățile de cuaternizare a coloranților azoici cationici obișnuiți, și-au propus sinteza și caracterizarea unor noi derivați azoici cationici folosind în mod constant ca diazotanta tetrafluoborat de N-(4'-aminofenilen)-2,4,6-trimetil-piridiniu. Cuplantele s-au ales astfel încât să prezinte grupări OH cu poziția *orto* față de gruparea azoică. Se vizează astfel folosirea azoderivaților sintetizați în reacții de complexare cu diferiți ioni metalici.

Sintezele efectuate sunt prezentate în schema 1.



Dr. chim. ANCA EMANDI, chim. ȘTEFANIA GHEORGHE, Universitatea București, Facultatea de Chimie;
prof. dr. ing. CORNEL TĂRĂBĂȘANU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială;
ing. POMPILIA GHEORGHE, Institutul Central de Cercetări Chimice București



Schema 1. Reacțiile de sinteză a azoderivaților cationici pe bază de tetrafluoborat de N(4'-aminofenilen)-2,4,6-trimetilpiridiniu

Partea experimentală

Reactivi:

Reactivii și solvenții folosiți au fost de tip p.a. Intermediarii notați în schemă cu (2), (3), (5) au fost obținuți prin metoda [3,4].

Aparate:

Specord Perkin-Elmer IR (4000-200 cm^{-1}); VSU-2 Carl Zeis Jena, pentru UV-Vis; spectrul RMN a fost trasat pe un aparat Varian-Gemini 17 KT și Varian model A-60 la 60 MHz utilizând T.M.S. ca etalon intern și DMSO deuterat.

Prepararea azoderivaților

(I) N-(4'-aminofenil)-2,4,6-trimetilpiridiniu clorozincat --> *m*-dietil aminofenol $[C_{24}H_{33}N_4O]^+ [ZnCl_3]^-$

Într-un pahar Berzelius se suspendă sub agitare mecanică 5 g (0,01 moli) tetrafluoborat de N-(4'-aminofenilen)-2,4,6-trimetilpiridiniu cu 32 mL apă și 5 mL HCl concentrat. Se diazotează la 0-5°C cu 1,3 g (0,01 moli) $NaNO_2$ în 4 mL apă timp de 2 h. Se pregătește cuplanta cu 3 g *m*-dimetil-aminofenol și 50 de mL HCl 0,72 n și sub agitare la 0-5°C se adaugă în porțiuni soluția diazotantei. Se agită timp de 2 h. Se precipită colorantul cu o soluție de $ZnCl_2$ 2% și apoi se recristalizează din eter și acetonă 1/1 (v/v). Se prezintă sub formă de cristale brune η=60%.

(II) N-(4'-aminofenilen)-2,4,6-trimetilpiridiniu clorozincat --> *m*-dimetil-aminofenol $[C_{22}H_{31}O]^+ [ZnCl_3]^-$

A fost preparat în aceleași condiții ca și colorantul (I). η = 55%.

(III) N-(4'-aminofenilen)-2,4,6-trimetilpiridiniu clorozincat --> 1-(2'-benztiazolil)-3-metil-5-pirazolona $[C_{25}H_{23}N_6SO]^+ [ZnCl_3]^-$

Diazotanta: 5 g (0,01 moli) tetrafluoborat de N-(4'-aminofenilen)-2,4,6-trimetilpiridiniu se suspendă în 32 mL apă și 5 mL HCl concentrat. Se diazotează la 0-5°C cu 1,3 g (0,01 moli) $NaNO_2$ în 4 mL apă timp de 2 h. Această soluție se adaugă în porțiuni mici peste soluția cuplantei, sub agitare continuă.

Cuplanta: 2,77 g (0,012 moli) 1-(2'-benztiazolil)-3-metil-5-pirazolonă se suspendă în 50 mL metanol și 1 mL NaOH 42% și se aduce la 0-5°C. Se continuă agitarea timp de 2 h și se precipită colorantul cu $ZnCl_2$ 2% și NaCl. Se separă prin filtrare, se recristalizează din etanol și se prezintă sub formă de cristale lucioase de culoare brun-roșcat. η=75%.

(IV) N-(4'-aminofenilen)-2,4,6-trimetilpiridiniu clorozincat --> 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. $[C_{24}H_{24}N_5O]^+ [ZnCl]^-$

Se prepară în aceleași condiții și cu același raport molar ca și (III), se cristalizează din etanol sub formă de cristale lucioase portocalii, η = 70%.

Rezultate și discuții

Coloranții azoici cationici sintetizați și notați prin (I), (II), (III), (IV) au fost analizați și caracterizați prin metode fizico-chimice uzuale. Rezultatele obținute la analizele elementare și punctele de topire (tabelul 1) au condus la formulările menționate în schema 1.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZELOR ELEMENTARE ȘI VALORILE PUNCTELOR DE TOPIRE ALE COLORANȚILOR AZOICI CATIONICI CU (I), (II), (III), (IV)

Compus	C %		H %		N %		p.t.
	calculat	pr.	calculat	pr.	calculat	pr.	°C
I	50,98	49,01	5,84	5,00	9,91	9,02	365
II	48,97	46,72	5,75	4,80	10,38	9,89	357
III	47,85	46,50	3,66	2,80	13,39	12,80	370
IV	50,53	48,99	4,21	3,75	12,28	11,90	345

Benzile caracteristice din spectrele IR (cm^{-1}) au fost atribuite conform datelor din literatură [5-8]. (I), (II): 3010 (m)-3040 (m) $\nu_{CH\ aromatic}$; 1600 (f.s.)-2000 (s) γ_{CH}; 800 (i), 860 (i) γ_{CH} 1575 (s) $\nu_{N=N}$; 1480 (m)-1510 (m) $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$; 860 (m)-900 (m) $\gamma_{CH(1,2,4,6)substituit}$; 1250(i)-1360 (i) $\nu_{C-N\ aminic}$; 1180-1280 (m) $\nu_{C\ alifatic\ -N\ aminic}$; pentru (I) 1110-1250 (m) $\nu_{C\ alifatic\ -N\ aminic}$ pentru (II); 2500 (s)-3200 (m); 1300-1500 (m) $\delta_{CH\ asociat}$; 1140-1230 (i) ν_{c-OH};

(III): 3010-3040 (m) $\nu_{CH\ aromatic}$; 1480 (m) $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$; 1575 (f.s.) $\nu_{-N=N-}$; 800 (i), 860 (i), 900 (m) γ_{CH} C_6H_6 parasubstituit și 1,2,4,6 substituit; 930 (i) $\nu_{C-N=N-C}$; 975 (m) δ_{CH} heterociclu; 1659 (i) $\nu_{C=O}$ pirazolonic.

(IV): 3012, 3025, 3042, 3072 ν_{CH} aromatic, 1600, (f.s.) - 2000 (s) γ_{CH}; 840 (i)-865 (i) γ_{CH} C_6H_6 (m); 1580 (m); 1480 (m); 1650 (m); 1510 (m) $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$, γ_{CH}; 1575 (f.s.) $\nu_{-N=N-}$; 930 (i) $\nu_{C-N=N-C}$; 862 (m), 910 (m) γ_{CH} (1,2,4,6) nucleu substituit; 1659 (i) $\nu_{C=O}$ (pirazolonic).

Indicațiile date în paranteză pentru benzile de absorbție înseamnă: i = intens; f.i. = foarte intens; m = mediu; s = slab; f.s. = foarte slab.

Pentru mai multă certitudine în susținerea formulărilor propuse s-au corelat aceste spectre cu spectrele electronice și spectrele RMN (H^1) ale compușilor sintetizați conform datelor de literatură [9-11].

Benzile caracteristice în spectrele UV-VIS: (nm)

(I) (II): (Ar-N=N-Ar; n—> π^*; π—>π^*) 223 (i), 236 (i), 258 (f.i.); 281 (i), 314 (i); 420 (i); (R_2N-; n—>σ^*) 227 (i);

(III): 380 (i) nucleu benzenic substituit; 282 (f.i.), 251 (m); 223 (m), 235 (m); 258 (i), 314 (f.i.), 420 (i) (schelet Ar-N=N-Ar; n—>π^*; π—>π^*); 230 (i) (=C=O n —> π^*); 240 (i); 190 (i); 311 (i) (heterociclu condensat).

(IV): 380 (i) nucleu benzenic substituit; 282 (i), 250 (m); 220 (m); 236 (m); 258 (i). 314 (f.i.), 420 (i) (schelet Ar-N=N-Ar; n—>π^*; π—>π^*); 232 (i) (=C=O n—>π^*).

După cum se poate observa spectrele UV-VIS ale compușilor (I, II) nu pot fi diferențiate, diferența de structură dintre acestea neputând fi rezolvată de spectrul electronic. Pentru compușii (III) (IV) apar modificări legate de o diferență mai mare în structură. Ciclul benzotiazolic aduce o serie de benzi suplimentare față de fenil, care nu se fac simțite ca prezență alături de celelalte nuclee aromatice.

Spectrul RMN (H^1) rezolvă orice caz de dubiu.

Sunt prezentate mai jos rezultatele spectrelor RMN ($^1H^*$) înregistrate și interpretate conform datelor de literatură [11,12].

Compusul (I)

δ 2,63 (t) CH_3 ———— 1,12 (d) CH_2; δ 1 (7,15-7,61) (m) ppm;
δ 2,3 (7,15-7,61) (m) ppm; δ 5,4,6,7 (7,15-7,61) (m) ppm;
-CH_3 (2,38) (s) ppm; δ 8,9 (7,46) (s) ppm.

Compusul (II)

-CH_3 2,38 δppm

Spectrul RMN semnalează în cazul compusului (II) prezența -N

-CH_3 2,38 δppm

Celelalte poziții apar la fel ca în compusul (I).

Compusul (III)

δ f = 5,45 ppm; δ e = 2,40 ppm; δ a,b,c,d = 7,95-7,80 ppm; Jab = 7,7 Hz;
Jcd = 7,9 Hz; Jca = 1 Hz; Jbd = 1 Hz; Jcb = 7,6 Hz
δ 5,4,6,7 (7,15-7,61 ppm (m); δ - CH_3 (2,38) (s) ppm;
δ 8,9 (7,46) (s) ppm
δ a = multiplet în zona aromatică 7,10-7,60 ppm; δ -CH_3 (2,32) (s) ppm;
δ - N=N-CH-(5,93) (s) ppm

Compusul (IV)

δ a = 6,84 ppm; δ b = 7,03 ppm; δ c = 7,43 ppm; δ f = 2,40 ppm; δ g = 5,45 ppm
J_{bc} = 7,5 Hz; J_{bd} = 7,9 Hz; J_{ab} = 7,6 Hz.

Notațiile din spectrele RMN pentru fiecare compus sunt indicate în schema 1, pentru fiecare azoderivat în parte.

Concluzii

S-au prezentat metodele de sinteză a unor derivați azoici cationici noi. Formulările propuse sunt susținute în mod riguros de rezultatele analizelor fizico-chimice.

Metodele de sinteză sunt originale, reproductibile și decurg cu randamente bune.

Bibliografie

1. ANDREICHKOV, P., KHOLODOVA, N.V. și DOROFEENKO, G.N., Khim. Geterotsikl Soedin, **1**, 1975, p. 578
2. STEPAN, E., BALABAN, A.T., Rev. Roum. Chim., **28**, 1983, p. 707
3. STEPAN, E. și BALABAN, A.T., Brevet RSR, 79 547, 1982
4. EMANDI, A., MAIOR, O., NEGOIU, M. și LAZĂR, L., Rev. Chim. (București), nr. 3, 1994, p. 179
5. LAURENCE, C. și WOJTKOWIAK, B., Ann. Chim., **5**, 1970, p. 163
6. COURVILLE, A. și PELTIER, D., Bull. Soc. Chim., 1967, p. 2164
7. HINE, J., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 1126
8. EXNER, O., Tetrahedron Letters, 1967, p. 1433
9. DOUB, L., J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1974, p. 2714
10. GOMEL, M., Ann. Chim., **3**, 1968, p. 415
11. MAGER, S., Analiza structurală organică, Ed. Științifică și Enciclopedică, 1979, p. 120
12. FLEMING, I. și WILLIAMS, D.H., Spectroscopie Methods in Organic Chemistry, Londra, 1966

Intrat în redacție: 20 01 1995

NOU !

"PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE"

Revistă cu noutăți în chimie și petrochimie

LUMINIȚA SIMOIU
MIHAELA BĂNICERU
ION TRANDAFIR

Proprietăți de exces în sisteme binare conținând tetraclorură de carbon

C.Z.: 541.123.2

This paper deals with the excess molar volumes and excess Gibbs energies of binary systems formed by carbon tetrachloride with n propanol and n butanol. The excess molar volumes have been determined from the experimental densities measured with a double arm pycnometer at 298.15 K.
The excess Gibbs energies have been calculated from vapour liquid equilibriumm data obtained at the atmospheric pressure by using a recirculatory still. The pressure of the system has been controlled by precision manostate.

Alegerea adecvată și proiectarea instalațiilor de separare necesită informații precise referitoare la proprietățile fizico-chimice ale sistemelor binare și multicomponente formate din compușii care urmează a fi separați.

Proprietățile de exces sunt, din acest punct de vedere, deosebit de importante, constituind în același timp un criteriu de bază pentru clasificarea soluțiilor de neelectroliți și fiind utilizate în elaborarea unor metode pentru analiza calității datelor experimentale de echilibru lichid-vapori.

Proprietățile studiate în această lucrare sunt volumul de exces și energia liberă Gibbs de exces. Ca sisteme experimentale au fost luate în considerare amestecurile binare formate de tetraclorura de carbon cu *n* - propanolul și *n* - butanolul.

Volumele de exces au fost calculate pentru fiecare sistem din densitățile măsurate la 298,15 K, iar energia Gibbs de exces a fost calculată din datele experimentale de echilibru lichid-vapori obținute la presiunea atmosferică.

Partea experimentală

Reactivii folosiți în cursul determinărilor experimentale, tetraclorura de carbon, *n*- propanolul și *n*- butanolul au fost utilizați după ce în prealabil au fost purificați prin rectificări repetate conform metodelor indicate în literatură. Puritatea reactivilor a fost confirmată de menținerea constantă a temperaturii de fierbere în timpul rectificării finale, precum și de valorile indicilor de refracție și ale densităților măsurate la 229,15 K, în concordanță cu datele de literatură.

Aparatura și procedeul de lucru

Masurătorile de densitate s-au efectuat la 298,15 K folosind un picnometru cu braț dublu prevăzut cu termometru. Soluțiile au fost preparate prin amestecarea unor volume stabilite de reactivi pentru fiecare sistem în parte. Amestecurile au fost cântărite cu o precizie de 10^{-5} g folosind o balanță de tip Mettler model AE 240. Componentul cel mai volatil a fost introdus direct în vasul în prealabil cântărit, iar cel de al doilea component a fost introdus prin injectare. Această metodă a permis evitarea contaminării și a pierderilor semnificative prin evaporare. Erorile de determinare a fracțiilor molare au fost în acest fel de maxim $4x10^{-4}$.

Dr. ing. LUMINIȚA SIMOIU, dr. chim. MIHAELA BĂNICERU, ing. ION TRANDAFIR,
Universitatea din Craiova, Facultatea de Științe

Tabelul 1

VOLUME DE EXCES ($cm^3\ mol^{-1}$) ÎN SISTEMELE BINARE FORMATE DE TETRACLORURA DE CARBON (1) CU *n* - PROPANOLUL ȘI *n* - BUTANOLUL LA 298,15 K

Sistem	TC - *n* - propanol		TC - *n*-butanol	
Nr. crt.	Fr. mol TC	V^E	Fr. mol TC	V^E
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,0253	-0,0200	0,0361	-0,0034
3	0,0719	-0,0342	0,0949	-0,0173
4	0,1069	-0,0563	0,1335	-0,0067
5	0,1593	-0,0735	0,1882	-0,0100
6	0,2424	-0,0234	0,2887	0,0368
7	0,3384	-0,0017	0,3856	0,1106
8	0,4512	0,0884	0,4879	0,1741
9	0,6877	0,1561	0,6988	0,2232
10	0,7803	0,1041	0,7943	0,1997
11	0,8778	0,0357	0,9033	0,0452
12	1,0000	0,0000	1,0000	0,0000

Datele de echilibru lichid-vapori necesare calculării energiei de exces au fost obținute folosind un aparat de echilibru bazat pe recircularea ambelor faze [1]. Pentru menținerea constantă a presiunii, aparatul comunică cu un manostrat. Temperatura de echilibru a fost măsurată cu un termometru cu mercur calibrat față de punctele normale de fierbere, dispersia măsurătorilor fiind de 0,01 K^2.

Probele prelevate din cele două faze au fost analizate folosind un gaz cromatograf de tip Carlo-Erba cu detector de conductibilitate termică, viteza gazului purtător fiind de 50 mL min^{-1}.

Separarea componenților a fost realizată pe o coloană cu 10% Hallocomid M 18 depus pe Chromosorb W HP 100-120 mesh având dimensiunile 3 m / 2 mm.

Calibrarea s-a realizat prin metoda standardului intern, iar eroarea maximă de analiză a compozițiilor fazelor a fost de maxim 10^{-4} fracții molare.

Rezultate și discuții

Volumele molare de exces ($cm^3\ mol^{-1}$) au fost calculate din densitățile amestecurilor precum și folosind densitățile componenților puri conform ecuației (1):

$$V^E = (x_1M_1 + x_2M_2) / d_m - x_1M_1 / d_1 - x_2M_2 / d_2 \quad (1)$$

unde d_m este densitatea amestecului, iar x_i , M_i și d_i reprezintă, fracția molară, masa moleculară și densitatea componentului *i* considerat.

În tabelul 1 sunt prezentate valorile volumelor molare de exces, calculate pe baza determinărilor experimentale pentru sistemele formate de tetraclorura de carbon (1) cu *n*-propanolul și *n*-butanolul. Valorile volumelor de exces calculate au fost corelate folosind o ecuație de tip Redlich Kisler-Scathard conform relației:

$$V^E = x_1\, x_1 \Sigma A_i\, (1-2x_i) \quad (2)$$

Coeficienții A_i, obținuți prin metoda celor mai mici pătrate sunt prezentați în tabelul 2 împreună cu valorile abaterilor standard calculate pe baza expresiei:

$$\sigma = (V^E_{expt,i} - V^E_{calc,i})^2 / (N-m) \quad (3)$$

în care *N* reprezintă numărul valorilor experimentale, iar *m* numărul coeficienților din ecuația (2).

Tabelul 2

VALORILE COEFICIENȚILOR A_i ȘI ABATEREA STANDARD A VOLUMELOR DE EXCES ÎN SISTEMELE FORMATE DE TETRACLORURA DE CARBON (TC) CU *n*- PROPANOLUL ȘI *n* -BUTANOLUL

Sistem	A_o	A_1	A_2	A_3	σ
TC-*n* -propanol	0,7251	1,1239	-0,8371	-1,1289	0,0061
TC-*n* -butanol	0,4821	-1,0744	-1,0241	0,8525	0,0118

Tabelul 3

ENERGIA LIBERĂ GIBBS DE EXCES (G^E / RT) ÎN SISTEMELE BINARE FORMATE DE TETRACLORURA DE CARBON (TC) CU *n* -PROPANOLUL ȘI *n* -BUTANOLUL

Sistem	TC-*n* -propanol		TC- *n*- butanol	
Nr. crt.	Fr. mol TC	G^E / RT	Fr. mol TC	G^E / RT
1	0,0497	0,0071	0,1224	0,0962
2	0,1772	0,0948	0,2122	0,2044
3	0,2261	0,1251	0,3021	0,2522
4	0,3133	0,1593	0,4502	0,3156
5	0,4527	0,2628	0,5151	0,3259
6	0,6385	0,2798	0,6854	0,3123
7	0,7835	0,2193	0,7988	0,2487
8	0,8842	0,1551	0,8851	0,1593
9	0,9651	0,0553	0,9255	0,1169

Analiza datelor indică prezența asociaților între moleculele de alcool, pentru ambele sisteme, ceea ce constituie o explicație a valorilor negative ale volumelor de exces în domeniul concentrațiilor ridicate de alcooli. Volumul mare al moleculelor de tetraclorură de carbon ca și orientarea spațială a acestora conduce la valori pozitive ale volumelor de exces.

În tabelul 3 sunt prezentate valorile energiei libere Gibbs de exces, calculate din datele de echilibru lichid-vapori folosind modelul Gothard [2].

În calcul au fost considerate datele consistente termodinamic, analiza acestora efectuându-se folosind o metodă [3] bazată pe integrarea numerică a ecuației de coexistență a fazelor aflate în echilibru, care ia în considerare neidealitatea fazei de vapori.

Valorile energiei libere Gibbs de exces indică abateri pozitive de la legea lui Raoult.

Concluzii

Au fost studiate volumele de exces și energia liberă Gibbs de exces pentru sistemele binare formate de tetraclorura de carbon cu *n* - propanolul și n butanolul.

Volumele de exces au fost calculate din densitățile determinate experimental pentru amestecurile considerate, iar energia adimensională Gibbs de exces (G^E / RT) a fost obținută din datele de echilibru lichid-vapori obținute la 101,32 kPa într-un aparat bazat pe recircularea ambelor faze. Studiul efectuat indică prezența asociațiilor moleculare, caracteristice alcoolilor, precum și abateri pozitive de la legea soluțiilor ideale.

Bibliografie

1. GOTHARD, F.G., IACOB, C. și BRASSAT, G., Rev. Chim. (București), **20**, 1969
2. GOTHARD, F.G.,Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **12**, 1985, p. 33
3. SIMOIU, L., Thermodynamic Consistency Test for Isobaric VLE Data, lucrare prezentată la a 6-a Conferință IUPAC, Liblice, 1991

Intrat în redacție: 16 X 1996

COSTEL SÂRBU
LORENTZ JÄNTSCHI

Validarea şi evaluarea statistică a metodelor analitice prin studii comparative

I. Validarea metodelor analitice folosind analiza de regresie

C.Z.: 545.8

The evaluation and validation of analytical methods and instruments require comparison studies using samples of raw material for testing the accuracy and precision. Traditionally, in analytical chemistry the correlation coefficient "r" is calculated and equality is tested with the parameters of the linear model. In this paper the results from ordinary least squares method were compared with a new regression procedure that takes into account the errors in both variables (methods). After a discussion of the properties of the regression procedures, recomandation are given for carrying out a method comparison study. The robust behaviour of the regression procedure proposed is demonstrated by different sata sets.

Măsurările analitice sunt de o importanţă vitală în multe domenii de activitate incluzând diagnosticarea şi tratarea diferitelor boli, protecţia mediului, producerea şi comercializarea unor materiale utile şi sigure şi, nu în ultimul, rând performanţa multor studii ştiinţifice. De aceea, datele provenite din măsurări chimice sau fizico-chimice trebuie să fie reale, adică să fie, înainte de toate, exacte şi precise.

În general, validarea unei metode noi sau a unei metode îmbunătăţite (preţ, timp de analiză, uşurinţă în execuţie etc.) trebuie să asigure integritatea şi calitatea metodei respective din punctul de vedere al preciziei, exactităţii, limitei de detecţie, limitei de determinare, selectivitate, domeniul de liniaritate şi nu în ultimul rând transferabilitatea metodei [1-3]. Adesea, în acest scop rezultatele unui număr mare de probe pe un domeniu larg de concentraţie sunt analizate fie cu ajutorul testului-*t* pe perechi, fie folosind analiza de regresie. Analiza de regresie este metoda statistică preferată în astfel de cazuri pentru că, spre deosebire de testul *t*, este mai puţin restrictivă şi în acelaşi timp furnizează o mai mare cantitate de informaţie [4,5].

Consideraţii teoretice

Analiza de regresie obişnuită

Pentru a putea aplica analiza de regresie în vederea validării unei metode noi sau a unei metode îmbunătăţite, probe de concentraţii diferite ale speciei chimice de interes sunt analizate atât cu metoda propusă, cât şi cu o metodă standard sau de referinţă caracterizată prin performanţe ridicate şi recunoscute. Dacă se reprezintă grafic rezultatele obţinute cu metoda testată faţă de cele obţinute cu metoda standard sau de referinţă se aşteaptă obţinerea unei linii dreapte cu o pantă care să nu difere semnificativ de unitate şi cu o intercepţie care să nu difere semnificativ de zero. O pantă cu valoarea diferită semnificativ de unu indică o eroare proporţională (de exemplu interferenţe sau efecte de matrice), iar o intercepţie diferită semnificativ de zero indică o eroare constantă (de exemplu probleme privind fondul). Pentru estimarea pantei (a_1) şi a intercepţiei (a_o) în cazul unui astfel de model liniar (1) se foloseşte metoda celor mai mici pătrate obişnuită (MCMMPO).

$$y = a_o + a_1 x \qquad (1)$$

Conf. dr. COSTEL SÂRBU şi ing. LORENTZ JÄNTSCHI, Universitatea "Babeş-Bolyai", Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

Testarea semnificației diferențelor față de 1 pentru pantă și față de 0 pentru intercepție se realizează fie prin verificarea includerii lui 1 în intervalul de încredere al pantei, $a_1 \pm t_{\alpha/2,\, n\text{-}2}.s_{a1}$, și respectiv a lui 0 în intervalul de încredere al intercepției $a_o \pm t_{\alpha/2,\, n\text{-}2}.s_{ao}$, fie aplicând testul t pentru pantă (2) și respectiv intercepția (3),

$$t = \frac{|a_1 - 1|}{S_{a1}} \tag{2}$$

$$t = \frac{|a_{ao} - 0|}{S_{ao}} \tag{3}$$

unde:

a_o și a_1 reprezintă valorile estimate ale intercepției și ale pantei;

α - este nivelul de semnificație pentru un test bilateral;

n - reprezintă numărul datelor folosite pentru comparare;

$t_{\alpha/2,n-2}$ - reprezintă valoarea tabelată a lui t pentru un test bilateral cu n-2 grade de libertate;

t - este valoarea calculată care trebuie comparată cu valoarea tabelată;

s_{a1} și s_{ao} - reprezintă deviația standard a pantei și respectiv a intercepției și se calculează cu ajutorul expresiei (4) și respectiv (5).

$$s_{a1} = \frac{s}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \tag{4}$$

$$s_{ao} = s\sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n\sum (x_i - \bar{x})^2}} \tag{5}$$

x_i reprezintă o valoare individuală; $\bar{x}$ este valoarea medie a valorilor x_i, iar s reprezintă abaterea standard a reziduurilor și se calculează cu ajutorul expresiei (6):

$$s = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \tag{6}$$

unde $\hat{y}_i$ reprezintă valoarea estimată (calculată) a lui y_i, folosind ecuația (1).

În general, metoda celor mai mici pătrate în forma obișnuită poate fi folosită numai dacă sunt îndeplinite următoarele condiții:

1) variabila independentă x poate fi măsurată fără eroare;

2) erorile $(y_i - y_i)$ sunt independente și normal distribuite cu media zero, iar varianța s^2 este constantă (cazul homoscedastic).

În practică, însă, aceste restricții sunt foarte rar întâlnite. Multe metode analitice realizează rezultate heteroscedastice cu coeficientul de variație mai degrabă constant decât cu varianța constantă așa cum o cere metoda celor mai mici pătrate obișnuită. Totuși, în asemenea cazuri, când se compară două metode analitice, cea mai mare problemă o constituie faptul că ambele metode sunt afectate de erori. De aceea metoda celor mai mici pătrate devine inaplicabilă și trebuie folosite metode de regresie care țin cont de erorile de măsurare manifestate în cadrul ambelor metode analitice comparate [6-8].

Un nou algoritm de regresie

Atunci când se compară două metode analitice deoarece ambele sunt afectate de erori, într-o măsură mai mică sau mai mare, practic este indiferent care este x și care este y. Adică, se poate scrie la fel de bine: fie y=f(x), fie x = f(y). Într-o asemenea situație, apare, astfel, mult mai înțelept să se considere forma generală a unei drepte redată de relația (7) sau (8):

$$ax + by + c = 0 \tag{7}$$

sau:

$$f(x,y) = ax + by + c \tag{8}$$

În acest caz, distanța oricărui punct (x_i, y_i) la dreapta redată prin ecuația (7) va avea următoarea expresie:

$$d_i^2 = \frac{(ax_i + by_i + c^2)}{a^2 + b^2} \tag{9}$$

Problema de ajustare rezultată poate fi definită prin expresia (10):

$$S = \frac{1}{a^2 + b^2} \sum_{i=1}^{n} (ax_i + by_i + c)^2 = min \tag{10}$$

Condiția de minimum a lui S conduce la sistemul cu ecuații normale rezultat din anularea derivatelor în raport cu a,b și respectiv c. Considerând M(x) = 0, M(y) = 0 și respectiv c=0 se obține următoarea ecuație:

$$\frac{M(y^2) - M(x^2)}{M(xy)} = \frac{b^2 - a^2}{ab} = \frac{b}{a} - \frac{a}{b} \tag{11}$$

Se observă că raportul a/b în ecuația (11) reprezintă panta ecuației liniare rezultată din (7).

$$y = mx + n \tag{12}$$

După substituirea lui m în ecuația (11) și considerând $\frac{M(y^2) - M(x^2)}{M(xy)} = w$ se obține ecuația pătratică (13),

$$m^2 - wm - 1 = 0 \tag{13}$$

a cărei valoare pozitivă *m* permite calcularea lui *n* în ecuația (12) dacă se consideră, în plus, valoarea centrului de greutate a lui x și y ce trebuie să satisfacă, de asemenea, ecuația dreptei (12), adică,

$$y = mx + \bar{y} - m\bar{x} \tag{14}$$

Comparând ecuațiile (7) și (12) se identifică ușor $c = -nb$ și $a = -mb$, iar dacă se consideră $c = 1$, rezultă imediat valoarea lui *a* și b, parametrii de regresie ai dreptei scrisă în forma cea mai generală așa cum se arată în ecuațiile (7) și (8). Astfel, devine posibilă compararea metodele analitice considerând fie raportul *a/b* sau *b/a* (ecuațiile sunt simetrice), fie direct valorile acestora. Considerând acestea din urmă se obseservă că în cazul ideal, când cele două metode realizează practic rezultate identice, *a* și *b* vor avea aceeași valoare absolută. În caz contrar, cu cât diferența dintre *a* și *b* va fi mai mare cu atât cele două metode vor fi mai diferite în ceea ce privește rezultatele obținute. Testarea diferenței semnificative dintre cei doi coeficienți a și b se poate realiza folosind analiza de varianță informațională bazată pe energia informațională, $E = \sum_{i=1}^{n} p_i^2$ [9,10]. În acest caz, ipoteza de nul este echivalentă cu următoarea ipoteză

H*: $p_a = p_b$, iar probabilitățile p se calculează cu ajutorul relațiilor (15).

$$p_a = \frac{a}{a+b} \quad si \quad respectiv \quad p_b = \frac{b}{a+b} \tag{15}$$

Așa cum s-a arătat [9,10] ipoteza de nul se reduce practic la testarea egalității E = ε, unde, în acest caz, E = 1/2 reprezintă energia informațională teoretică, $\varepsilon = \frac{a^2 + b^2}{(a+b)^2}$, reprezintă energia informațională empirică. Dacă E = ε, rezultă că nu există o diferență statistică semnificativă între cei doi coeficienți *a* și *b* considerați în valoare absolută, iar dimpotrivă dacă E ≠ ε atunci se poate aprecia că *a* și *b* diferă semnificativ, adică, astfel spus, cele două metode testate sunt semnificativ diferite din punctul de vedere al rezultatelor furnizate.

Rezultate şi discuţii

Pentru a ilustra modul de aplicare al analizei de regresie, precum şi avantajele algoritmului propus în această lucrare privind validarea (compararea) metodelor analitice, se fac referiri la trei cazuri mediatizate pe larg în literatura de specialitate. Primul caz (exemplul 1) [5] se referă la compararea unei metode gravimetrice (MG), deci o metodă absolută foarte exactă şi foarte precisă, cu o metodă electrochimică folosind un electrod membrană ion selectiv (EMIS), adică o metodă instrumentală relativă, mai puţin precisă şi exactă. Rezultatele privind determinarea sulfurii (mg) sunt prezentate în tabelul 1.

Al doilea caz (exemplul 2) [5] se referă la determinarea plumbului în sucul de fructe (ppb) printr-o metodă potenţiometrică de analiză prin striping (MPS) folosind un electrod de lucru din carbon sticlos şi prin tehnica de absorbţie atomică fără flacără (MAA). Diferenţa dintre rezultatele obţinute cu cele două metode (tabelul 1) a fost testată folosind analiza de regresie obişnuită. Ultimul caz discutat [11] se referă la compararea rezultatelor obţinute la determinarea mercurului (ppm) în probe reziduale solide prin spectrometrie de absorbţie atomică folosind două metode de dezagregare, dezagregarea în cuptor cu microunde (I) şi respectiv dezagregarea în baie de apă (II). Rezultatele sunt prezentate, de asemenea, în tabelul 1.

În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele de regresie obţinute folosind metoda celor mai mici pătrate obişnuită considerând ca metodă standard pentru primul exemplu metoda gravimetrică, iar pentru exemplul al doilea s-a considerat ca metodă de referinţă metoda de absorbţie atomică; în exemplul al treilea metoda de dezagregare în cuptor cu microunde a fost aleasă ca abscisă.

Tabelul 1

DATELE ANALIZATE PRIVIND COMPARAREA METODELOR ANALITICE

Exemplul 1		Exemplul 2		Exemplul 3	
MG	EMIS	MPS	MAA	(I)	(II)
105	108	35	35	7,32	5,48
16	12	70	75	15,8	13,0
113	152	80	75	4,60	3,29
0,0	3,0	80	80	9,04	6,84
108	106	120	125	7,16	6,00
11	11	200	205	6,80	5,84
141	128	220	205	9,90	14,3
11	12	200	215	28,7	18,8
182	160	250	240		
118	128	330	350		

În acelaşi tabel este redată, de asemenea, valoarea coeficientului de corelaţie, r şi a coeficientului de determinare R^2. Analiza intervalelor de încredere pentru parametrii de regresie, intercepţie şi respectiv pantă, nu indică o diferenţă semnificativă între metodele comparate în cazul primelor două exemple discutate, deoarece intercepţiile şi respectiv pantele sunt incluse în intervalele de încredere corespunzătoare unui nivel de semnificaţie $\alpha = 0,05$. Pentru exemplul 3, practic intervalul de încredere al pantei nu include valoarea ideală 1. Rezultă, aşadar, că în acest caz cele două metode de dezagregare comparate diferă semnificativ. O analiză atentă a datelor (incluzînd, de asemenea, valoarea coeficientului de determinare, R^2 = 78,75%) ilustrează prezenţa erorilor proporţionale introduse de metoda de dezagregare cu microunde.

Tabelul 2

REZULTATELE DE REGRESIE OBȚINUTE FOLOSIND METODA CELOR MAI MICI PĂTRATE PENTRU CELE TREI EXEMPLE DISCUTATE

Parametrul statistic	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 3
r	0,9682	0,9945	0,8874
R^2	0,9404	0,9891	0,7875
a_o	4,4837	3,8667	2,2791
a_1	0,9629	0,9634	0,6193
s	16,726	10,567	2,7171
s_{ao}	8,6939	6,6431	1,7529
s_{a1}	0,0857	0,0358	0,1313
$a_o \pm t_{\alpha/2,n-2} \cdot s_{ao}$	4,48±20,12	3,87±15,34	2,28±4,31
$a_1 \pm t_{\alpha/2,n-2} \cdot s_{a1}$	0,96±0,20	0,96±0,08	0,62±0,32

Rezultatele obținute aplicând noul algoritm de regresie care iau în considerare erorile manifestate în ambele metode comparate sunt prezentate în tabelul 3. Având în vedere simetria algoritmului putem considera fie y ca funcție de x (y=f(x)) sau x ca funcție de y (x=f(y)) fără ca semnificația rezultatului final să se schimbe.

Examinarea rezultatelor din tabelul 3 indică o diferență nesemnificativă între metodele analitice discutate în exemplul 1 și respectiv exemplul 2 deoarece E = ε = 0,500. Referindu-ne la exemplul 3, deoarece E ≠ ε (E=0,500 și ε = 0,520) trebuie să se admită că cele două metode de dezagregare comparate nu conduc la rezultate statistic identice. Trebuie subliniat, că, deși, rezultatele obținute cu noul algoritm discutat în această lucrare sunt asemănătoare cu cele furnizate de metoda celor mai mici pătrate obișnuită, totuși, aceasta nu se întâmplă întotdeauna. Astfel, dacă se inversează rolul metodelor comparate, adică se schimbă axele, rezultatele obținute sunt total diferite. De exemplu, dacă se fac referiri la exemplul 3, alegând de data aceasta ca metodă de referință metoda de dezagregare în baia de apă se obține pentru intercepție valoarea a_o = 0,41, iar pentru pantă valoarea a_1 = 0,79.

Tabelul 3

REZULTATELE OBȚINUTE APLICÂND NOUL ALGORITM DE REGRESIE PENTRU DATELE DIN TABELUL 1 PRIVIND COMPARAREA METODELOR ANALITICE

Parametrul de regresie	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 3
y = mx+n			
a	-4,802	3,182	3,856
b	4,767	-3,286	-5,770
c	1,0	1,0	1,0
m	1,007	0,969	0,668
n	-2,097	3,043	1,733
E	0,500	0,500	0,500
ε	0,500	0,500	0,520
x = m*y+n*			
a	4,767	-3,286	-5,770
b	-4,802	3,182	3,856
c	1,0	1,0	1,0
m*	0,993	1,032	1,496
n*	2,082	-3,142	-2,593
E	0,500	0,500	0,500
ε	0,500	0,500	0,520

Concluzii

Un nou algoritm de regresie care ia în considerare erorile manifestate în ambele metode sau procedee de analiză comparate a fost discutat și raportat la tehnica de regresie obișnuită bazată pe metoda celor mai mici pătrate. Este evident, că în studiile privind compararea metodelor analitice când erorile se manifestă în ambele variabile (metode), metoda celor mai mici pătrate poate conduce la estimații eronate ale parametrilor de regresie și în mod implicit la decizii false privind performanțele metodei testate. Rezultatele obținute cu noul algoritm de regresie sunt mult mai relevante, iar testarea diferenței semnificative dintre metode prin compararea coeficienților de regresie cu ajutorul analizei de varianță informațională pare a fi, de asemenea, mult mai obiectivă.

Bibliografie

1. CARDONE, J.M., J. Assoc. Off. Anal. Chem., **66**, 1983, p. 1257
2. MILLER, J.N., Analyst, **116**, 1991, p. 3
3. ALEXANDROV, Yu. I., Analyst, **121**, 1996, p. 1137
4. MASSART, D.J., VANDEGINSTE, B. M.G., DEMING, S.N., MICHOTTE, Y. și KAUFMAN, L., Chemometrics: A Textbook, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 88
5. MILLER, J.C. și MILLER, J.N., Statistics for Analytical Chemistry, Horwood, New York, 1988, p. 101
6. PASSING, H. și BABLOK, W., J. Clin. Chem. Clin. Biochem., **21**, 1983, p. 709
7. HARTMANN, C., SMEYERS-VERBEKE, J. și MASSART, D.L., Analusis, **21**, 1993, p. 125
8. KALANTAR, A.H., GELB, B.R. și ALPER, J.S., Talanta, **42**, 1995, p. 597
9. SÂRBU, C., Anal. Chim. Acta, **271**, 1993, p. 269
10. SÂRBU, C., Anal. Lett., **30**, 1997
11. MAW, R., WITRY, L. și EMOND, T., Spectroscopy, **9**, 1994, p. 39

Intrat în redacție: 24 I 1994

CHIMINFORM DATA organizează

EXPOZIȚIA INTERNAȚIONALĂ DE CHIMIE

BICEX '98

București 21-14 aprilie 1998

ANDREI F. DĂNEȚ
MIHAELA BADEA
ANTON CIUCU
SILVIU JIPA

Dozarea prin injectare în flux (FIA) cu detecție chemiluminometrică a ionilor de mercur (II) prin inhibiția alcooloxidazei

C.Z.: 66.028

An automated method for the determination of mercury (II) with chemiluminescent detection is proposed. The system is based on the inhibitory action of mercury on enzymic activity of alcohol oxidase. When alcohol oxidase is in presence of mercury, its activity decreseases; this causes a decrease of hydrogen peroxide production, which is monitored by the luminol chemiluminescence and correlated to the concentration of mercury in the solution. The determination range was 10-100 ppm, and the throughput was 24 samples / hour.

Enzimele sunt catalizatori al căror efect catalitic se manifestă chiar la concentrații < 10^{-8} M. Dar aceste macromolecule sunt adesea influențate de prezența unor concentrații mici de ioni metalici, anioni sau molecule organice. Din acest motiv metodele enzimatice sunt adesea folosite pentru determinarea concentrațiilor unor inhibitori. Astfel, au fost publicate câteva metode de dozare a pesticidelor, bazate pe efectul inhibitor al acestora asupra acetilcolinesterazei care poate fi imobilizată într-o membrană care acoperă suprafața activă a unui electrod de *p*H [1], sau pe perle de sticlă [2]. Concentrația mercurului poate fi determinată datorită acțiunii sale puternic inhibitoare exercitate asupra ureazei, detecția realizându-se electrochimic [3,4,5] sau fluorimetric [6]. Invertaza este și ea inhibată de către Hg(II), metilmercur și etilmercur, descreșterea activității acesteia fiind pusă în evidență cu un sensor pentru glucoză [7].

Metoda de dozare a mercurului (II) propusă de autori, se bazează pe inhibarea activității enzimatice a alcooloxidazei de către ionii Hg^{2+}. Alcooloxidaza este o enzimă octamerică, fiecare monomer conținând un număr mare de resturi de cisteină. Prin complexarea grupărilor *SH* ale acestor resturi de cisteină de către ionii de mercur, este afectată structura terțiară și cuaternară a alcooloxidazei, care, în acest fel, își pierde capacitatea catalitică. Într-un anumit domeniu de concentrații, scăderea activității este direct proporțională cu concentrația ionilor de mercur.

Pentru dozarea mercurului s-a utilizat un dispozitiv de analiză în flux cu detecție chemiluminometrică. Scăderea activității enzimatice a fost pusă în evidență folosind o reacție de chemiluminescență cu luminol, prin care este dozată, practic, concentrația peroxidului de hidrogen rezultat în urma oxidării metanolului sub acțiunea alcooloxidazei.

Partea experimentală

Materiale și aparate

-alcooloxidaza (AOD) (EC. 1.1.3.13.) purificată, cu o activitate de 6,01 U/mL (1U=1μM H_2O_2/ min/mL). Enzima a fost extrasă din drojdia metilotrofă Hansenula polymorpha și purificată în cadrul secției de Biotehnologie din ICECHIM-București. Soluția de enzimă a fost utilizată drept flux purtător, în care se injectează proba.

Prof. dr. ANDREI F. DĂNEȚ, Universitatea București, Facultatea de Chimie, ing. MIHAELA BADEA, ICECHIM-București; conf. dr. ANTON CIUCU, Universitatea București, Facultatea de Chimie; dr. chim. SILVIU JIPA, Institutul de Cercetări Electrotehnice, București

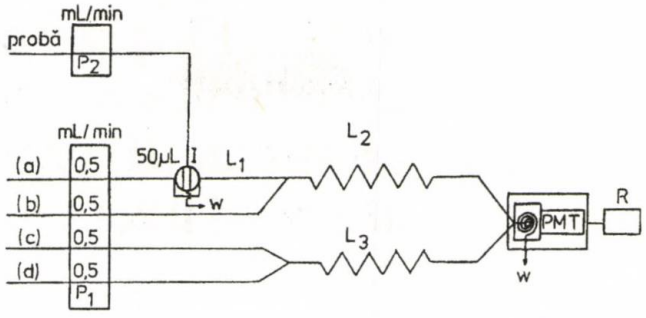


Fig. 1. Schema dispozitivului de analiză prin injectare în flux utilizat.

- soluție de clorură mercurică cu titrul de 100 ppm Hg^{2+}, preparată prin dizolvarea cantității corespunzătoare de clorură mercurică în apă bidistilată.

- luminol (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazindiona) (Fluka) 1,0 mM în soluție de carbonat de sodiu 0,1 M.

- fericianură de potasiu (Reactivul - București) 20 mM.

- metanol absolut din care se prepară o soluție de concentrație $3x10^{-3}$% (v/v).

- clorură de zinc, clorură de cadmiu, clorură de cupru (II), clorură de mangan (II), clorură de nichel, clorură de cobalt, clorură de magneziu.

Toți reactivii utilizați sunt de puritate analitică, iar pentru prepararea lor s-a folosit apă bidistilată.

În figura 1 este prezentat montajul de analiză prin injectare în flux utilizat. Acesta este alcătuit din două pompe peristaltice, o valvă de injectare, un detector de chemiluminescență, un înregistrator și tuburi din teflon cu d.i. = 0,8 mm, prin care circulă fluxurile de lichid. Cele patru fluxuri, și anume fluxul soluției de enzimă, al soluției de metanol, al soluției de luminol și al soluției de fericianură de potasiu, sunt realizate de către pompa peristaltică P_1 cu patru canale (IAUC-București). Pentru umplerea buclei de injectare cu probă s-a utilizat pompa P_2 monocanal. Volumul buclei de injectare este de 50 µL, injectarea realizându-se cu o valvă cu 6 căi, tip Rheodyne, model 5051.

Fluxul soluției de AOD, în care este injectată proba ce conține Hg^{2+}, converge cu fluxul soluției de metanol după ce parcurge spirala de amestecare L_1. Reacția enzimatică cu generarea peroxidului de hidrogen are loc în spirala de reacție L_2. Fluxurile de luminol și de fericianură se amestecă în spirala L_3, fluxul rezultat întâlnindu-se cu cel în care a avut loc reacția enzimatică, chiar la intrarea în celula de detecție în flux. Pentru a detecta radiația de chemiluminescență emisă, a fost construită o celulă în formă de spirală, dintr-un tub de teflon cu d.i. = 0,8 mm și lungime de 50 cm. Celula a fost montată direct în fața tubului fotomultiplicator al chemiluminometrului (ICPE-București). Semnalele obținute au fost înregistrate grafic cu un înregistrator y-t Eldim 621.02 (Germania). S-a lucrat la t = 23±2°C.

Mod de lucru recomandat

În montajul de analiză în flux cu parametrii de lucru optimizați, lungimile L_1, L_2 și L_3 sunt de 125, 200 și respectiv 130 cm. Se lucrează la debite egale ale fluxurilor și anume de 0,5 mL/min. Volumul probei injectate este de 50 µL. Soluția de alcooloxidază are o activitate de 0,03 U/mL (diluție 1/200 cu apă bidistilată a preparatului enzimatic inițial). Soluția de metanol utilizată are concentrația $3x10^{-3}$ % (v/v) și este preparată din metanol absolut. Concentrația luminolului este de 1,0 mM, iar a catalizatorului reacției de CL (fericianura de potasiu) de 20 mM. În toate cazurile ΔI_{CL} este exprimat în unități arbitrare și reprezintă diferența dintre intensitatea chemiluminescenței date de fond (care este mare) și valoarea minimă a CL înregistrate la injectarea unei probe ce conține ioni de mercur (II).

Se recomandă ca pentru fiecare probă să se facă cel puțin trei determinări.

Rezultate și discuții

Pentru a optimiza parametrii de lucru ai montajului de analiză prin injectare în flux, s-au studiat: influența concentrației soluției de metanol, a activității enzimatice a alcooloxidazei, a concentrației soluțiilor de reactivi, influența lungimii spiralei de amestecare L_1 și a mărimii debitului.

Între momentele în care se injectează probe ce conțin ioni de mercur, se înregistrează un fond luminos a cărei intensitate este dependentă de concentrația soluției de enzimă și a soluției de substrat

Tabelul 1

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE METANOL ASUPRA INTENSITĂȚII LUMINOASE A FONDULUI

Concentrația soluției de metanol % (v/v)	I_{CL} fond (unități arbitrare)
$2,0 \times 10^{-3}$	1950
$2,5 \times 10^{-3}$	3670
$3,0 \times 10^{-3}$	5400
$3,5 \times 10^{-3}$	7280
$4,0 \times 10^{-3}$	9000
$4,5 \times 10^{-3}$	peste limita scalei

Tabelul 2

INFLUENȚA LUNGIMII SPIRALEI DE AMESTECARE L_1 ASUPRA MĂRIMII PICURILOR ÎNREGISTRATE (c_{Hg} = 50 ppm)

Lungimea L_1, cm	ΔI_{CL}, (unități arbitrare)
40	120
60	330
75	625
100	1115
125	1640
150	1700

enzimatic (metanol). Cu cât concentrația soluției de metanol este mai mare, cu atât concentrația peroxidului de hidrogen va fi mai mare. La injectarea probei ce conține ioni de Hg^{2+}, enzima va fi inhibată și, ca urmare, în zona corespunzătoare porțiunii de probă intensitatea radiației de CL va scădea, înregistrându-se un pic negativ. Din acest motiv este necesar ca valoarea fondului luminos să fie suficient de mare, pentru ca picurile negative obținute să fie clar evidențiate. Astfel, în prima etapă a fost studiată influența concentrației soluției de metanol asupra valorii fondului luminos (tabelul 1). Concentrațiile soluțiilor celorlalte fluxuri au fost prezentate în lucrare.

Pentru studiile ulterioare a fost utilizată soluția de metanol de concentrație 3 $x10^{-3}$ % (v/v), deoarece intensitatea fondului luminos se situează aproximativ la mijlocul scalei de măsură și este destul de mare pentru a evidenția apariția picurilor.

Având în vedere faptul că procesul de inhibare al enzimei decurge cu viteză relativ mică, timpul de contact al enzimei cu proba ce conține ioni de mercur (II), trebuie să fie suficient de mare. În acest scop a fost studiată influența lungimii spiralei de amestecare L_I (tabelul 2). Lungimea L_1 = 125 cm a fost considerată a fi optimă pentru determinările ulterioare.

Pe lângă concentrația soluției de metanol, foarte importantă este și activitatea enzimatică a soluției de alcooloxidază. În figura 2 este prezentată influența concentrației soluției de alcooloxidază asupra marimii semnalelor obținute la injectarea unor probe de clorură de mercur de concentrație 50 ppm. Se observă că pentru activități enzimatice cuprinse în domeniul 0,025-0,030 U/mL, se obține un platou destul de îngust, după care înălțimea semnalelor se micșorează. Pentru a fi evidențiată inhibiția enzimei de către ionii de mercur, enzima nu trebuie să fie în exces față de metanol. În prezența unui exces mare de enzimă, proporționalitatea directă între înălțimea semnalelor înregistrate și concentrația ionilor de mercur, nu mai este respectată.

Debitul determină intensitatea radiației de chemiluminescență a fondului și mărimea semnalelor obținute, atât prin influența sa asupra timpului de amestecare a probei cu soluția de enzimă, cât și asupra reacției enzimatice de oxidare a metanolului. Au fost injectate probe de clorură de mercur cu concentrația

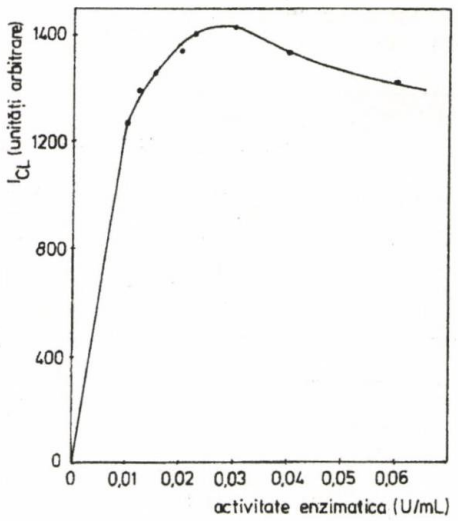


Fig. 2. Influența activității enzimatice a soluției de alcooloxidază

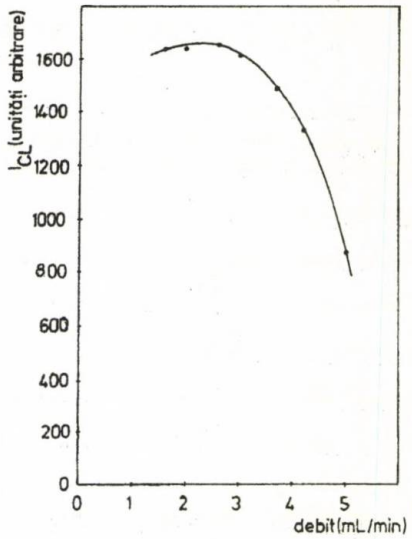


Fig. 3. Influența debitului total asupra semnalelor înregistrate

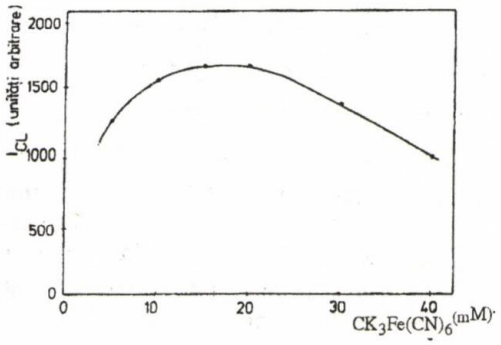


Fig. 4. Influența concentrației soluției de fericianură de potasiu

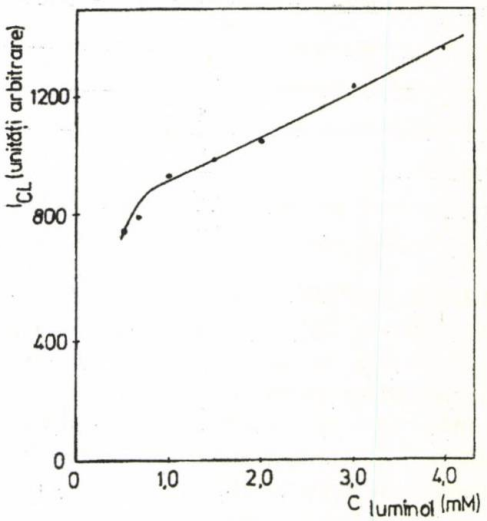


Fig. 5. Influența concentrației soluției de luminol

de 50 ppm, debitul total fiind variat între 1,6-5 mL/min (fig. 3). La debite mari înălțimea semnalelor scade datorită timpului scurt de contact al enzimei cu ionii inhibitori și datorită reducerii timpului afectat reacției enzimatice. Pentru debite cuprinse între 1,6-2,6 mL/min se obțin aproximativ aceleași valori ale înălțimii picurilor FIA. S-a ales ca valoare optimă debitul de 2 mL/min.

Influența concentrației fericianurii de potasiu, care este catalizatorul reacției de chemiluminescență, este prezentată în figura 4. Înălțimea semnalelor FIA crește cu concentrația catalizatorului până la 15 mM, la concentrații mai mari, înregistrându-se o micșorare a semnalelor. Din acest motiv se recomandă să se lucreze cu soluții de fericianură de potasiu cu concentrații cuprinse în domeniul 15-20 mM.

În figura 5 este prezentată influența concentrației soluției de luminol, observându-se că mărimea semnalelor FIA este direct proporțională cu concentrația luminolului în domeniul cuprins între 1,0-4,0 mM. S-a lucrat în continuare cu o soluție de luminol 1,0 mM. Trebuie precizat că este necesar să se lucreze cu soluție de luminol proaspăt preparată. Soluția își menține activitatea timp de o săptămână la frigider, după care aceasta începe să scadă.

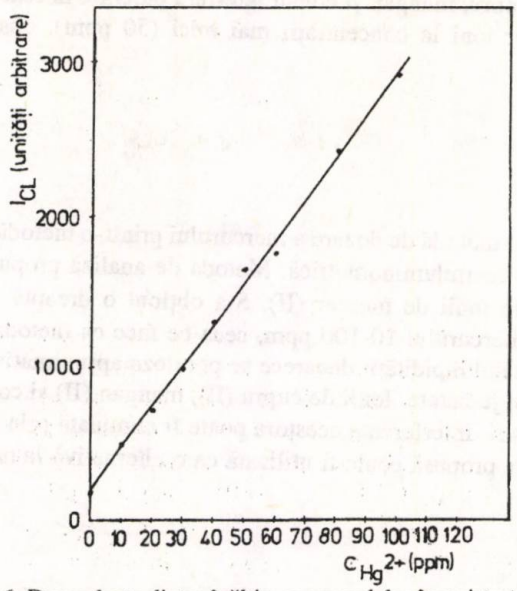


Fig. 6. Dependența dintre înălțimea semnalelor înregistrate și concentrația ionilor de mercur din probele etalon

Performanțe ale sistemului

În figura 6 este prezentată dreapta de calibrare obținută pentru domeniul de concentrații 10-100 ppm Hg^{2+}, obținându-se o bună linearitate pentru acest domeniu. S-a lucrat conform modului de lucru recomandat. Ecuația dreptei de calibrare este:

$$y = 27,86 \times c + 166,05$$

unde:

y reprezintă înălțimea semnalelor, exprimată în unități arbitrare de chemiluminescență;

c - concentrația clorurii de mercur, exprimată în ppm.

Reproductibilitatea metodei a fost testată prin injectarea succesivă a unui număr de 11 probe de clorură de mercur de concentrație 60 ppm, deviația relativă standard fiind de 4,20%. Timpul necesar realizării unei determinări este de 150 s, putându-se analiza 24 probe/h.

Studiul interferenților

Deoarece în general ionii Hg^{2+} coexistă în diverse probe cu alți ioni metalici, s-a urmărit studierea posibilelor interferențe pe care acești ioni ar putea să o manifeste. S-a studiat influența următorilor ioni: Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} și Mg^{2+}. Interferența acestora a fost studiată prin injectarea unor probe formate din soluții de clorură de mercur de concentrație 50 ppm, ce au conținut și câte un tip de ion studiat la concentrație de 250 ppm. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

INTERFERENȚA IONILOR METALICI ÎN DETERMINAREA MERCURULUI. PROBELE SUNT CONSTITUITE DIN CLORURĂ DE MERCUR 50 ppm + ION INTERFERENT 250 ppm ȘI RESPECTIV 50 ppm

Interferent	Modificarea procentuală a semnalului pentru $c_{interferent}$ = 250 ppm	Modificarea procentuală a semnalului pentru $c_{interferent}$ = 50 ppm
$ZnCl_2$	0	0
$CdCl_2$	-14,1	-4,2
$CuCl_2$	+211,0	+12,1
$MnCl_2$	+176,0	+8,9
$NiCl_2$	-33,7	-5,3
$CoCl_2$	+165,0	+7,2
$MgCl_2$	-17,1	-1,9

Se observă că ionii de cupru, mangan și cobalt interferă puternic în reacția de dozare a mercurului. S-a studiat și influența acestor ioni la concentrații mai mici (50 ppm), observându-se că interferența acestora este mult mai redusă.

Concluzii

S-a studiat și optimizat o metodă de dozare a mercurului printr-o metodă de analiză prin injectare în flux (FIA) cuplată cu detecția chemiluminometrică. Metoda de analiză propusă se bazează pe inhibarea enzimei alcooloxidaza de către ionii de mercur (II). S-a obținut o dreaptă de calibrare lineară pentru domeniul de concentrații ale mercurului 10-100 ppm, ceea ce face ca metoda să fie destul de sensibilă. Această metodă prezintă avantajul rapidității deoarece se pot doza aproximativ 24 probe/h, o determinare realizându-se în două minute și jumătate. Ionii de cupru (II), mangan (II) și cobalt (II) interferă doar dacă sunt prezenți în concentrații mari. Interferența acestora poate fi eliminată prin utilizarea unor minicoloane cu schimbători de ioni. Metoda propusă poate fi utilizată ca o alternativă la metodele clasice de dozare a mercurului.

Bibliografie

1. TRAN-MINH, C., PANDEY, P.C. și KUMARAN, S., Biosensors & Bioelectronics, **5**, 1990, p. 461
2. TRAN-MINH, C. și KUMARAN, S., Anal. Biochem., **200**, 1992, p. 187
3. ÖGREN, L. și JOHANSSON, G., Anal. Chim., Acta, **96**, 1978, p. 1
4. ÖGREN, L, Anal. Chim. Acta, **125**, 1981, p. 45
5. DEZHONG, L., AIFENG, Y., KANG, C., KANG, G., LIHUA, N. și SHUOZHUO, Y., Anal. Lett., **28**, 1995, p. 1323
6. BRYCE, D.W., FERNANDEZ-ROMERO, J.M. și LUQUE DE CASTRO, M.D., Anal. Lett., **27**, 1994, p. 867
7. AMINE, A., CREMISINI, C. și PALLESCHI, G., Mikrochim. Acta, **121**, 1995, p. 183

Intrat în redacție: 24 01 1997

ABONAȚI - VĂ
la revista
"PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE"

NICOLAE BONCIOCAT
CONSTANTIN MIHAILCIUC
LILIANA IVANOV

Sisteme electrochimice izoterme obținute prin cuplarea în serie, în circuit închis, a unor interfețe dintre două soluții electrolitice nemiscibile

II. Determinarea tensiunilor electrice electromotoare ale inelului lichid

C.Z.: 541.13

Based on the free-energy coupling of ion transfer and ion/electron transfer, the ITIES may be used as a source of electromotive tension. By series coupling of two initially equilibrated two-phase system, each of them having a different electrical tension for its own ITIES, one gets a liquid ring in which an electromotive tension may be obtained and can be also noticed. The values of the electromotive tension, for different liquid rings, are obtained from potentiometric measurements.

Distribuția de echilibru a unui cuplu redox cu specii redox ionice, într-un sistem bifazic, este influențată de propria-i balanță hidrofilicitate-hidrofobicitate ca și de concentrația sa, pe de o parte, și de balanța hidrofilicitate-hidrofobicitate și de concentrația oricărui alt ion transferabil prezent în sistem, pe de altă parte. Evident, nici un ion netransferabil nu influențează energetica ITIES dacă acesta nu intră în echilibre chimice cu ionii transferabili prezenți. Dacă două sisteme bifazice, formate între aceeași pereche de solvenți formatori, conținând același cuplu redox în aceeași concentrație totală, dar electroliți indiferenți diferiți și cu balanțe hidrofilicitate-hidrofobicitate diferite, se cuplează în serie, la temperatura constantă, prin intermediul a două punți electrolitice, atunci se obține un sistem electrochimic izoterm conținând cel puțin două ITIES în serie. Legătura electrolitică se realizează folosind în punțile electrolitice una sau alta dintre cele două faze apoase ale sistemelor bifazice realizate între 1-butanol saturat cu apă, faza I = B_W, și apă saturată cu 1-butanol, faza II = W_B. De remarcat este faptul că în fiecare sistem bifazic se atinge echilibrul înainte de cuplarea lor în serie prin punți electrolitice, iar punțile conțin faza II astfel obținută, deci între soluția electrolitică din punțile electrolitice și una sau alta dintre fazele apoase ale sistemelor bifazice există identitate.

Teorie

Cuplarea in circuit deschis

In figura 1 este prezentată schematic modalitatea de cuplare a celor două sisteme bifazice printr-o punte electrolitică superioară conținând faza II sau II', iar în figura 2 este prezentată cuplarea prin punte electrolitică inferioară conținând faza II sau II'.

In ambele sisteme bifazice concentrația totală a speciilor ionice redox este aceeași ca și concentrația totală a electrolitului indiferent, cu diferența că în sistemul bifazic I-II electrolitul indiferent este CA, iar în sistemul bifazic I'-II' electrolitul indiferent este C'A'. Cuplarea transferului ionic și transferului electronic/ionic prin intermediul entalpiei libere de transfer determină ca energetica ITIES și energetica ITIES' să fie diferite și, prin urmare, să fie diferite între ele și tensiunile electrice g_{ITIES} și $g_{ITIES'}$. Această diferență energetică între cele două interfețe reprezintă originea tensiunii electromotoare.

Prof. dr. ing. NICOLAE BONCIOCAT, chim. CONSTANTIN MIHAILCIUC și chim. LILIANA IVANOV
Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Electrochimie si Materie Condensată,
Centrul de Cercetări Electrochimice București

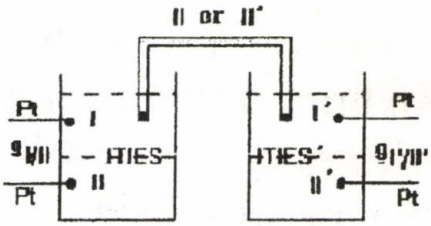


Fig.1. Cuplarea în circuit deschis prin puntea superioară a celor două sisteme bifazice inițial echilibrate

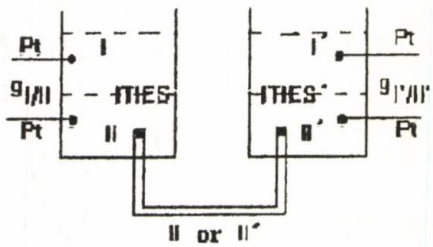


Fig.2. Cuplarea în circuit deschis prin puntea inferioară a celor două sisteme bifazice inițial echilibrate

Prin $U_{I,I'}$ și $U_{II,II'}$ se notează tensiunile electrice dintre electrozii de Pt din fazele I și I', respectiv II și II' când puntea superioară este umplută cu faza II iar prin $U'_{I,I'}$ si $U'_{II,II'}$ când faza este II'. Aceleași mărimi barate reprezintă cazul punții inferioare. In măsurători, întotdeauna primul indice inferior, din notația tensiunii electrice, se referă la Pt din acea fază, legată la polul pozitiv al milivoltmetrului, iar al doilea indice la Pt din acea fază, legată la polul negativ.

Conform figurii 1 se pot scrie expresiile tensiunilor electrice măsurate cu puntea superioară II:

$$U_{I,I'} = g^{I}_{redox} + g_{I/II} + g_{II/I'} - g^{I'}_{redox} \quad (1)$$

$$U_{II,II'} = g^{II}_{redox} + g_{II/I'} + g_{I'/II'} - g^{II'}_{redox} \quad (1')$$

și respectiv cu puntea superioară II':

$$U'_{I,I'} = g^{I}_{redox} + g_{I/II'} + g_{II'/I'} - g^{I'}_{redox} \quad (2)$$

$$U'_{II,II'} = g^{II}_{redox} + g_{II/I} + g_{I/II'} - g^{II'}_{redox} \quad (2')$$

și cum în fiecare sistem bifazic s-a atins echilibrul înainte de cuplarea electrolitică:

$$U_{I,II} = g^{I}_{redox} + g_{I,II} - g^{II}_{redox} = 0 \quad (3)$$

$$U_{I',II'} = g^{I'}_{redox} + g_{I',II'} - g^{II'}_{redox} = 0 \quad (3')$$

rezultă că:

$$U_{I,I'} = U_{II,II'}; \qquad U'_{I,I'} = U'_{II,II'} \quad (4)$$

și, de asemenea, că:

$$U_{I,I'} - U'_{I,I'} = U_{II,II'} - U'_{II,II'} = g_{I/II} + g_{II/I'} + g_{II'/I} + g_{I'/II'} \quad (5)$$

Conform figurii 2, se pot scrie expresiile tensiunilor electrice măsurate cu puntea inferioară conținând faza II și respectiv cu puntea inferioară conținând faza II':

$$\overline{U}_{I,I'} = g^{I}_{redox} + g_{I/II} + g_{II,II'} + g_{II'/I'} - g^{I'}_{redox} = \overline{U}'_{I,I'} \quad (6)$$

$$\overline{U}_{II,II'} = g^{II}_{redox} + g_{II,II'} - g^{II'}_{redox} = \overline{U}_{II,II'} \quad (6')$$

deoarece

$$g_{II/II} = 0; \qquad g_{II'/II'} = 0 \quad (7)$$

Considerând condițiile de echilibru (3) și (3'), rezultă că:

$$\overline{U}_{I,I'} - \overline{U}'_{I,I'} = \overline{U}_{II,II'} - \overline{U}'_{II,II'} \quad (8)$$

Evident, în condiția de circuit deschis, tensiunile redox:

$$g^{\sigma}_{redox} = g^{0,\sigma}_{redox} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c^{\sigma}_{O}}{c^{\sigma}_{R}} \qquad \sigma: I, II \quad (9)$$

pentru reacția de electrod:

$$O_\sigma + ze^- \rightleftharpoons R_\sigma$$

nu se modifică, în expresiile mărimilor măsurate (curentul de măsură este foarte mic) (1), (1'), (2), (2'), (6) și (6') față de valorile din (3) (3').

Cuplarea în circuit închis

In figura 3 sunt prezentate cele două moduri folosite pentru cuplarea sistemelor bifazice, inițial care circulă curentul electric dacă tensiunea echilibrate, în circuit închis. Se obțin astfel inele lichide electromotoare este nenulă.

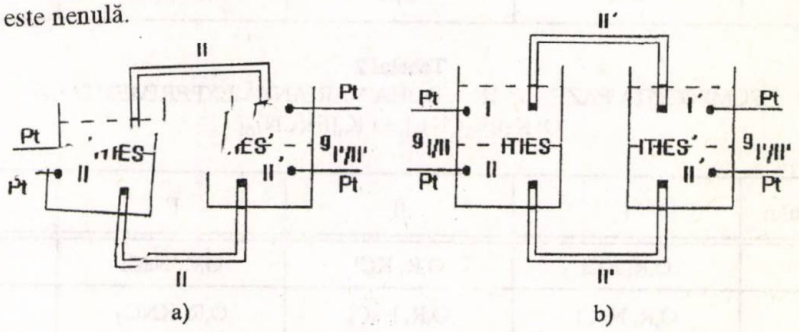


Fig.3. Cuplarea în circuit închis, prin ambele punți electrolitice, a celor două sisteme bifazice. Punțile electrolitice sunt umplute cu faza II (a) și cu faza II' (b)

Evident, tensiunea electromotoare a inelului lichid este suma tuturor tensiunilor electrice ale joncțiunilor lichide întâlnite în parcurgerea inelului plecând dintr-o fază și revenind în acea fază.

Conform figurii 3a, tensiunea electromotoare, U_A, este:

$$U_A = g_{II/I'} + g_{I'/II'} + g_{II'/II} \qquad (11)$$

și, dacă curentul electric ce circulă prin inel este mic, folosind relațiile (1) și (6), respectiv (1') și (6') se poate scrie:

$$U_A = U_{I,I'} - \overline{U}_{I,I'} = U_{II,II'} - \overline{U}_{II,II'} \qquad (12)$$

iar conform figurii 3b, tensiunea electromotoare, U_B, este:

$$U_B = g_{II/I} + g_{I'/II'} + g_{II'/II} \qquad (13)$$

și, pentru un curent electric mic, ce curge prin inel, folosind relațiile (2) și (6), respectiv (2') și (6'), se poate scrie:

$$U_B = U'_{I,I'} - \overline{U}'_{I,I'} = U'_{II,II'} - \overline{U}'_{II,II'} \qquad (14)$$

Partea experimentală

Metoda experimentală de determinare a tensiunii electromotoare a inelului lichid constă, de fapt, în măsurările de tip potențiometric ale tensiunilor electrice ce intră în relațiile (12) și (14).

S-au folosit două variante de experimente. În prima variantă , sistemul bifazic I-II a conținut numai cuplul redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, iar sistemul bifazic I'-II' a conținut și un electrolit indiferent C'A' (tabelul 1). În a doua variantă, in sistemul bifazic I-II s-a introdus și electrolitul indiferent CA, iar sistemul bifazic I'-II' a fost cel din prima variantă (tabelul 2).

Procedeul experimental a fost următorul: 50 mL W_B si 50 mL B_W s-au amestecat, iar în cei 100 mL rezultați s-au introdus $K_3[Fe(CN)_6]$ și $K_4[Fe(CN)_6]$ fiecare în concentrație de $5x10^{-2}$M, iar CA (când a fost folosit) sau C'A' în concentrație de $2x10^{-1}$M. Punțile au fost închise cu dopuri de agar, iar măsurarea tensiunilor electrice s-a făcut cu un milivoltmetru cu impedanța de intrare mare. S-a realizat echilibrul în fiecare sistem bifazic înainte de realizarea legăturilor electrolitice și s-au măsurat tensiunile $U_{I,II}$ și $U_{I',II'}$ care au fost riguros nule.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA FAZELOR ÎN PRIMA VARIANTĂ EXPERIMENTALĂ

O: $K_3[Fe(CN)_6]$, R: $K_4[Fe(CN)_6]$

Nr. experimentului	I	II	I'	II'
1	O,R	O,R	O,R, KCl	O,R, KCl
2	O,R	O,R	O,R, NaCl	O,R, NaCl
3	O,R	O,R	O,R, KNO_3	O,R, KNO_3

Tabelul 2

COMPOZIȚIA FAZELOR ÎN A DOUA VARIANTĂ EXPERIMENTALĂ

O: $K_3[Fe(CN)_6]$, R: $K_4[Fe(CN)_6]$

Nr. experimentului	I	II	I'	II'
1	O,R, KCl	O,R, KCl	O,R, NaCl	O,R, NaCl
2	O,R, NaCl	O,R, NaCl	O,R, KNO_3	O,R, KNO_3
3	O,R, KNO_3	O,R, KNO_3	O,R, KCl	O,R, KCl

Din valorile U(t), necesare în obținerea diferențelor în relațiile (12) și (14), urmărite timp de 60 min, s-au determinat tensiunile electromotoare U_A și U_B care pentru tabelul 1 sunt prezentate în figura 4, iar pentru tabelul 2 în figura 5.

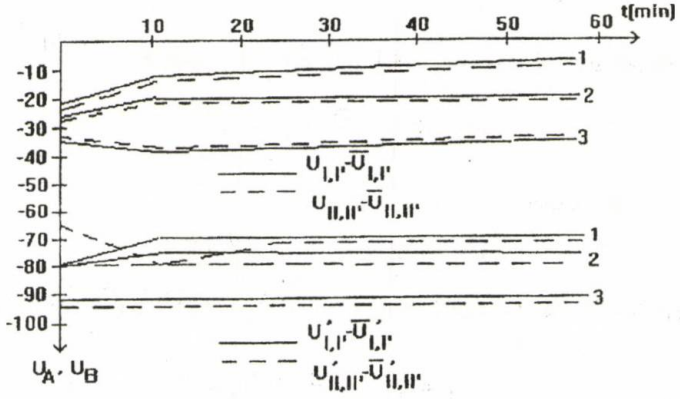


Fig.4 Variația tensiunilor electromotoare U_A și U_B în timp pentru experiențele din tabelul 1

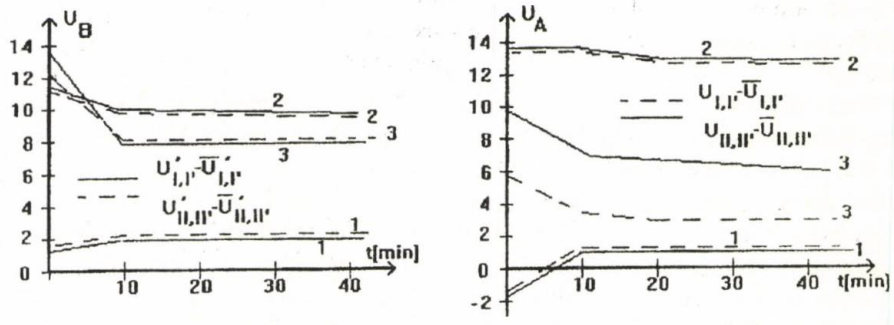


Fig.5 Variația tensiunilor electromotoare U_A și U_B în timp pentru experiențele din tabelul 2

Din compararea datelor din tabelul 1 şi figura 4 se observă influenţa prezenţei electrolitului indiferent asupra energeticii interfeţei dintre două soluţii electrolitice nemiscibile şi, prin urmare, asupra tensiunii electromotoare a inelului lichid format din astfel de interfeţe. Valorile de tensiune electrică sunt semnificativ mai mari decât cele obţinute pentru tabelul 2 unde influenţele exercitate de electrolitul indiferent sunt mai mici, deoarece balanţele hidrofilicitate-hidrofobicitate ale acestor electroliţi aleşi nu sunt mult diferite între ele. Constantele lor de distribuţie în sistemul bifazic apa-organic sunt subunitare.

Concluzii

A fost fundamentată teoretic şi experimental o metodă pentru studiul inelelor lichide formate prin cuplarea mai multor interfeţe ITIES, atât în circuit deschis, cât şi închis.

Metoda foloseşte două sisteme bifazice, având aceeaşi pereche de solvenţi nemiscibili şi acelaşi cuplu redox O/R, dar electroliţi indiferenţi diferiţi CA, respectiv C'A', cu balanţe hidrofilicitate-hidrofobicitate diferite. Cuplarea se realizează prin punţi electrolitice umplute cu fazele apoase ale acestor sisteme. Metoda necesită măsurători potenţiometrice, adică măsurătorile tensiunilor electrice obţinute în condiţii de circuit deschis (când se foloseşte o singură punte) şi, în plus, servesc la calcularea tensiunii electrice totale a inelului lichid rezultat prin introducerea celei de a doua punţi.

Rezultatele obţinute prin aplicarea metodei îi demonstrează valabilitatea precum şi faptul că aceste inele lichide pot servi drept surse neconvenţionale de tensiune electrică, dacă tensiunea electrică necesară este mică.

Bibliografie

1. MIHAILCIUC, C., BONCIOCAT, N., IVANOV, L. şi SPĂTARU ,T.:Rev. Chim. (Bucureşti), **48**, nr.10-11, 1997, p. 878
2. DOLEZALEK, F. şi KRUGER, F.: Z. Elektrochem. **12**, 1906, p. 669
3. SOLLNER, K.: Z. Elektrochem. **36**,, 1930, p. 36
4. NEIHOF, R. şi SOLLNER, K.: J. Phys. Chem. **54**, 1950, p. 157
5. NEIHOF. R. şi SOLLNER, K.: J. Gen. Physiol., **38** , 1955, p. 613

Intrat în redacţie: 19 VI 1997

REVISTA MATERIALE PLASTICE

VĂ PUNE LA DISPOZIŢIE PAGINI DE PUBLICITATE

Recenzie

Industria comparată a polimerilor sintetici în România

Amplul volum (243 pagini) cu acest titlu constituie o foarte interesantă şi valoroasă sinteză a unor aspecte ştiinţifice, tehnice, economice etc., privitoare la una din cele mai dinamice ramuri ale tehnologiei chimice moderne.

Obţinerea industrială a polimerilor sintetici a modificat sensibil, la acest sfârşit de mileniu, raportul de utilizare a lor faţă de alte materiale (metale, ceramice, compozite) folosite de tehnologia contemporană.

Examinarea diferitelor aspecte se face comparativ, prin raportarea rezultatelor obţinute de industria din România cu cele din ţări cu o industrie chimică performanţă.

Volumul, care începe cu un foarte interesant cuvânt înainte, cuprinde şase mari capitole:

- De la chimia macromoleculară la industria de polimeri;
- Producţia de polimeri pe plan mondial şi în România;
- Mase plastice;
- Răşini sintetice;
- Cauciucuri sintetice;
- Fire şi fibre sintetice, precum şi 16 anexe.

Dacă în primele două capitole, pe baza a numeroase şi bine sistematizate date statistice referitoare la cercetare ştiinţifică, producţie industrială, rezultate economice, aspecte ecologice etc., se face o prezentare de ansamblu a acestui domeniu, fiecare din celelalte patru capitole dezvoltă amplu temele corespunzătoare subiectului căreia îi este dedicat.

În capitolul privitor la masele plastice sunt prezentate cinci aspecte generale referitoare la: materiale termoplastice, tehnopolimeri, termoplastice de înaltă performanţă, materiale plastice compozite şi ultimul punct priveşte reciclarea deşeurilor polimerice şi protecţia mediului. Ultimele trei subiecte în cadrul acestui capitol cuprind informaţii privitoare la realităţi ale economiei din România, respectiv:

a) evoluţia producţiei de mase plastice;

b) industria de prelucrare a acestora;

c) cercetarea şi proiectarea din industria de mase plastice.

În capitolul referitor la răşinile sintetice, după introducerea generală privind producţia acestora la scară industrială, sunt expuse unele date privind răşini poliesterice nesaturate, producţia de răşini sintetice necesare pentru obţinerea lacurilor şi vopselelor, precum şi eficienţa economică a producţiei acestor răşini. Ca şi în capitolul anterior, ultimele trei părţi se referă la producţia, în România, a răşinilor sintetice şi chimicalelor speciale ca şi la cercetarea ştiinţifică şi tehnolgică a răşinilor sintetice utilizate în industria de lacuri şi vopsele.

Penultimul capitol, cu organizare tematică similară celor anterioare dar cu referire la cauciucuri sintetice, prezintă şi comentează unele date semnificative privind aceste materiale, făcând distincţia între cele două categorii importante de elastomeri, termoplastici şi bazaţi pe amestecuri polimer-elastomer.

În încheiere se face referire la industriaţia cauciucului sintetic şi la cea de prelucrare a cauciucului în România.

Cel de al şaselea capitol are ca subiect industria de fire şi fibre sintetice, cu referire la producţia lor mondială analizată într-un larg interval de timp (1930-1994) şi cu referire la repartizarea geografică a fabricilor, la asigurarea cu materii prime petrochimice a producţiei respective, la fabricarea fibrelor pentru tehnică înaltă, prezentându-se, în încheiere, o analiză a evoluţiei previzibile a pieţei externe pentru firele şi fibrele sintetice, ca şi la premizele asigurării cu aceste materiale a industriei textile din România.

În ultima parte a volumului, cele 16 anexe oferă informaţii foarte amănunţite atât asupra realizărilor unor institute de cercetare ştiinţifică şi tehnologică, de proiectare, a unor unităţi de producţie, cât şi asupra proprietăţilor unei game largi din aceste produse.

Bazat pe o amplă documentare (135 trimiteri bibliografice), prezentând într-o îmbinare bine alcătuită şi însoţită de comentarii interesante, date ştiinţifice, tehnice, economice semnificative şi comparând rezultatele industriei chimice din România cu cele din alte ţări dezvoltate, volumul privind industria comparată a polimerilor sintetici în România reprezintă o lucrare foarte valoroasă pentru înţelegerea multiplelor aspecte proprii acestui domeniu şi marea lui importanţă.

Acad. Victor Sahini

SONIA GUTT
GHEORGHE GUTT

Contribuţii la măsurarea şi la interpretarea distribuţiei secundare a curentului în cadrul depunerilor galvanice

C.Z.: 621.3.083

The authors present a series of original investigation means, conceived and manufactured in the University of Suceava, to increase productivity, resolution and precision in the determination of secondary current distribution on the galvanic cells cathode. These means are electrochemical cells or modular cathodes of a special design which allow, in a short time and with a good precision, the zonal quantification of current distribution and quantity of the metallic deposit in different working conditions. We aim at assuring the copy of real pieces geometry by spatial generation of these surfaces. It is also intended that the outputs are of an electric nature in order assure a rapid and easy computation of the data.

Consideraţii generale

Determinarea distribuţiei secundare a curentului în condiţii experimentale, care să reflecte cât mai fidel distribuţia reală de curent într-o baie galvanică, constituie o preocupare a specialiştilor din domeniul electrochimiei aplicate. Acesta este unul din motivele pentru care la ora actuală există o multitudine de metode şi procedee pentru măsurarea acestei caracteristici. Un alt motiv este acela că, dată fiind multitudinea parametrilor de influenţă asupra distribuţiei secundare a curentului şi a lipsei unui model matematic verificat care să descrie s-a recurs la mijloace specializate de măsurare a distribuţiei secundare. Aceste mijloace permit, după caz, menţinerea constantă a unui anumit număr de parametri dând posibilitatea studiului în funcţie de un singur parametru variabil. Asemenea procedee şi celule sunt descrise în lucrările [2,5,7].

Anual la acestea se mai adaugă şi altele rezolvând pe de o parte unele probleme, pe de altă parte măresc numărul metodelor şi aşa destul de mare. Cercetările de la Universitatea Suceava s-au îndreptat atât în direcţia promovării unor tehnici universale de măsurare a distribuţiei secundare, cu folosirea unor electrozi modulari statici sau mobili, cât şi în direcţia interpretării datelor deosebit de numeroase rezultate din măsurătorile experimentale cu celule concepute şi realizate.

Tehnici şi electrozi de măsurare a distribuţiei secundare

Catod modular cu posibilitate de înclinare

Iniţial, s-a avut în vedere posibilitatea măsurării distribuţiei secundare în condiţiile unor înclinări diferite ale catodului, aceasta simulând foarte bine pereţi ai unor piese reale pe care se realizează depunerea. În urma unor cercetări şi încercări practice s-a pus la punct un electrod modular reprezentat în figura 1a, cu posibilitatea realizării unor unghiuri de până la 45°. Pe lângă faptul că acest electrod nu necesită o celulă electrochimică specială, putând fi utilizat în orice baie galvanică, mai prezintă şi marele avantaj al mărimii de ieşire electrică, ceea ce permite legarea lui la sisteme de prelucrare automată.

Conf. dr. ing. SONIA GUTT şi prof. dr. ing. GHEORGHE GUTT; Universitatea Suceava

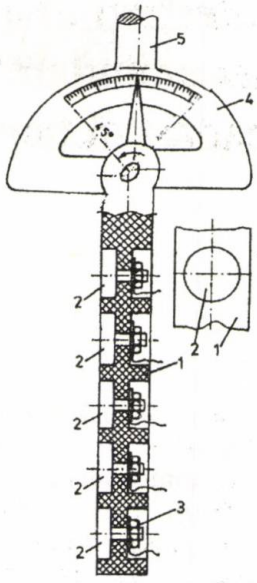


Fig. 1. Catod modular pentru determinarea distribuției secundare a curentului

Electrodul (fig. 1), este format dintr-un suport neconducător (1) în care sunt realizate găuri echidistante în care se introduc catozii modulari (2). Pentru a se împiedica închiderea unor linii de câmp electric pe suprafețe nedorite ale catozilor modul, aceștia se introduc în locaș până la limita suprafeței libere pe care urmează a se face depunerea galvanică. Din aceleași motive partea de punere sub tensiune (3) a catozilor modul se găsește în cavități ale suportului (1). Catodul modul mai dispune de un raportor (4) pentru măsurarea unghiului de înclinare, precum și de o tijă de prindere și fixare (5). Cu acest catod se pot efectua măsurători continue în timp ale distribuției secundare a curentului la diverse înclinări prestabilite. De asemenea, posibilitatea detașării ușoare a fiecărui catod modul permite determinarea distribuției secundare a curentului prin metoda gravimetrică. Pe lângă determinarea distribuției curentului, cântăririle catozilor pot fi folosite și pentru determinarea distribuției randamentului de curent în funcție de diferiți parametri și regimuri de lucru. Caracteristic lucrului cu un asemenea electrod este viteza de obținere a datelor experimentale. Acestea, la rândul lor, procesate corespunzător în sisteme automate de prelucrare a datelor duc la informații deosebit de utile în ceea ce privește distribuția secundară a curentului. În figurile 2 și 3 sunt redate două exemple referitoare la distribuția secundară a curentului, respectiv distribuția randamentului de curent într-o baie de nichelare de tip Watt în funcție de distanța catozilor modul de fundul băii galvanice, la diferite densități de curent.

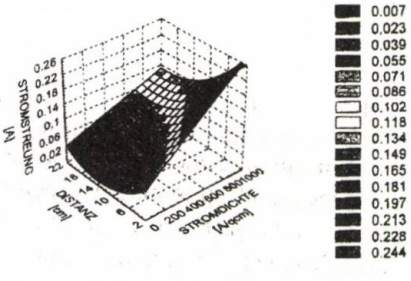


Fig. 2. Distribuția secundară a curentului măsurată cu electrodul modular înclinat la 45°, pentru diferite densități de curent, într-o baie galvanică de nichelare Watt

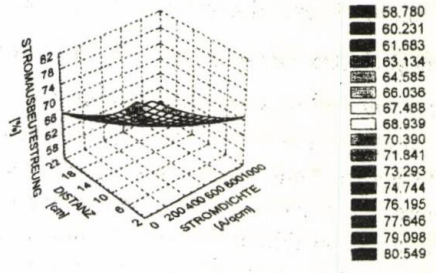


Fig. 3. Distribuția randamentului de curent determinată pe cale gravimetrică cu catod modular înclinat la 45°

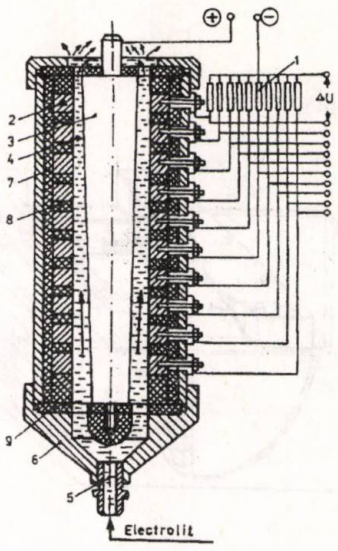


Fig. 4. Celulă electrochimică închisă pentru determinarea distribuției curentului pe baza măsurării căderii de tensiune pe o rețea de 10 rezistori

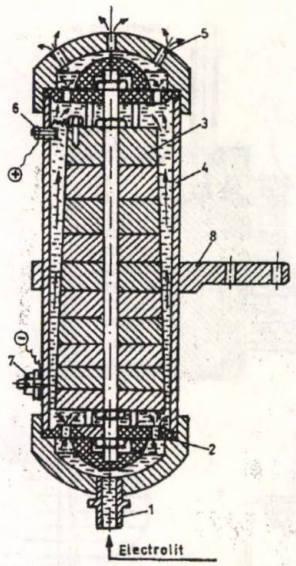


Fig. 5. Celulă electrochimică închisă pentru determinarea distribuției curentului pe cale gravimetrică în cazul prelucrării electrochimice dimensionale

Folosirea unui program specializat a permis pe lângă reprezentarea în 3D cu nivele de gri cuantificate și stabilirea ecuațiilor de regresie deosebit de utile pentru simularea diverșilor parametri de influență.

Catozi modulari pentru determinarea distribuției secundare a curentului în condiții de convecție forțată de mare intensitate

Convecții forțate deosebit de intense nu pot fi realizate și nici simulate cu electrozi la fel cu cei din figura 1. La aceasta se mai adaugă și imposibilitatea reproducerii sau a simulării condițiilor de lucru la prelucrarea electrochimică dimensională anodică. Pentru asemenea situații au fost dezvoltate și construite celule electrochimice speciale cu catozi modulari, (fi. 4, 5), la ambii electrozi, electrolitul circulând cu mare viteză între catod și anod, cavitatea cuprinsă între aceștia fiind închisă. Pentru a realiza convecții diferite de la un electrod la altul, cavitatea între cei doi electrozi este sub forma unui inel tronconic, ceea ce duce la viteze de curgere diferite de la un electrod modul la altul. Aceste viteze pot fi evaluate destul de exact pe baza unor calcule hidrodinamice. Este posibilă, astfel, în cadrul unei determinări unice, măsurarea distribuției secundare a curentului la zece viteze de curgere diferite ale electrolitului.

Celula electrochimică din figura 4 permite determinarea curenților parțial prin măsurarea căderii de tensiune pe zece rezistori, fiecare înseriat cu zece catozi modul (2), izolați cu inele izolatoare (7), (8), (9), atât față de cilindrul exterior (10) cât și între ei. Catozii modul se pun sub tensiune prin niște șuruburi (11), izolate față de (10). Electrolitul trimis prin ștuțul (5) străbate interstițiul tronconic (4) dintre catozii modulari (2) și anodul (3) cu viteze diferite, părăsind celula prin orificiile de ieșire (12).

Celula electrochimică din figura 5 este destinată determinării distribuției secundare a curentului, în funcție de viteza de curgere, pe cale gravimetrică, folosită în special la cercetări în domeniul prelucrării electrochimice dimensionale cu depasivare hidrodinamică, dar și pentru studiul dizolvării anodice la procese galvanice. Electrolitul este introdus printr-un ștuț (1) și trece prin orificiile de admisie (2), interstițiul tronconic dintre zece anozi modulari (3) și catodul (4). După părăsirea interstițiului de lucru electrolitul părăsește celula printr-un capac special (5) cu orificii. Punerea sub tensiune a anodului și a catodului se realizează prin bornele (6), (7), iar fixarea ei în poziție verticală se face cu un colier (8). Cu toate că determinările se execută pe cale gravimetrică necesitând cântărirea fiecărui anod modul înainte și după terminarea încercărilor, lucrul cu această celulă este comod, ea fiind concepută pentru a facilita o montare și o demontare rapidă a anozilor modul.

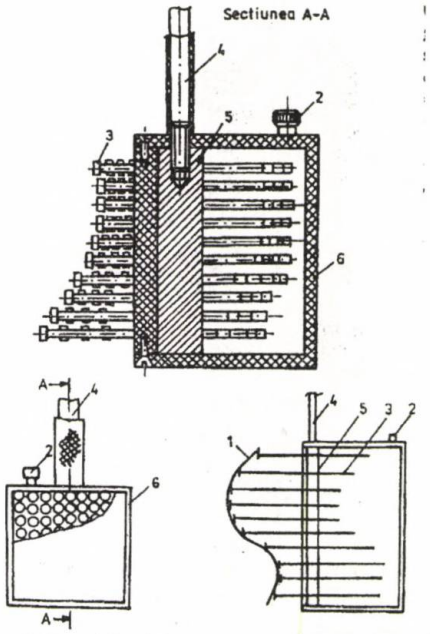


Fig. 6. Catod modular pentru copierea geometriei pieselor reale pe care urmează a se efectua depuneri galvanice: a- secțiune longitudinală; b-vedere din față; c-schemă de principiu

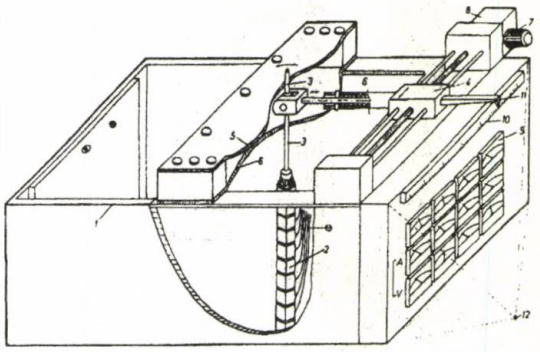


Fig. 7. Celulă galvanică cu catod modular pentru determinarea distribuției curentului și sistem de generare a suprafețelor cu geometrie complexă

Catod modular generator de geometrie catodică

Există posibilitatea copierii geometriei unei piese reale cu ajutorul unui catod modul și folosirea ulterioară a acestui catod pentru a se realiza depuneri galvanice pe el. Prin cântărirea fiecărui modul înainte și după depunere și folosirea legii lui Faraday duce la determinarea curentului distribuit prin fiecare catod și prin analogie a curentului distribuit în acea zonă a piesei care a fost reprodusă de catodul modul respectiv. Un asemenea electrod este reprezentat în figura 6. Catodul modular se compune dintr-o cutie (6) din material izolator în care se găsește blocul de cupru (5) prevăzut cu orificii în care pot glisa catozii modul (3). Rolul blocului de cupru este acela de punere sub tensiune a catozilor modul și de asigurare a paralelismului între axele de simetrie ale acestora. Pentru suspendarea în poziție verticală și alimentarea electrică a catodului modular este folosită o tijă de cupru (4) izolată, printr-o cămașă, de mediul electrolitic. Orificiul (2) este folosit pentru presarea pneumatică a catozilor modul spre piesa a carei geometrie se reproduce. Modul operator cu acest catod este următorul: în prealabil fiecare catod modul se cântărește și apoi se introduce într-un locaș bine stabilit din blocul de cupru (5), după care se procedează la mularea geometriei piesei. Acest lucru se poate face la piese mici gravitațional, așezând catodul modular în așa fel față de piesă încât catozii modul să cadă vertical de sus în jos pe piesă.

După aceea, fără a se desprinde contactul mecanic între catozi și piesă se realizează o rotire cu 90° până când catozii ajung în poziție orizontală. În cazul copierii (mulării) unei secțiuni dintr-o piesă mai mare, catodul modular se apropie de aceasta la o distanță mai mică decât lungimea tijei catozilor modul. După aceea ce admite aer sub presiune prin orificiul (2) în cutia (6), ceea ce provoacă presarea întregii matrice de catozi modul (ex. 10 * 10 catozi) spre piesa (1) reproducând incremental (prin fiecare catod) geometria acesteia. După întreruperea aerului sub presiune se poate realiza îndepărtarea catodului modular de piesă. Indiferent cum s-a făcut copierea geometriei, gravitațional sau cu aer sub presiune, urmează depunerea galvanică. În acest scop catodul modular se deplasează și se fixează cu grijă în baia galvanică astfel încât prin deplasare relativă a catozilor unul față de celălalt să nu se modifice suprafața generată de catozi. După depunere, spălare și uscare se cântărește din nou fiecare catod și se calculează distribuția depozitului catodic în diferite zone ale piesei.

Sistem complex pentru determinarea distribuției secundare a curentului

Necesitatea de a determina cât mai rapid și mai exact distribuția secundară pe corpuri cu geometrii complexe, precum și influența diverșilor factori asupra distribuției secundare au condus la ideea unei

structuri complexe care să permită măsurarea distribuției curentului în mod continuu cu un catod modular în timp ce acesta descrie geometrii complexe. Această structură poate fi realizată pe două nivele:

- cu generare analogă a suprafețelor complexe;
- cu generare digitală a suprafețelor complexe folosindu-se tehnică de calcul și Soft adecvat.

Sistem complex pentru determinarea distribuției secundare cu generare analogă a suprafețelor

Un asemenea sistem a fost conceput și construit la Universitatea Suceava. În figura 7 este redată schema de principiu și de funcționare a acestui sistem. Practic, sistemul se compune dintr-o baie galvanică (1), un catod modular (2) care este articulat mobil în partea superioară astfel încât tija de legătură (3) să poată urmări odată cu deplasarea longitudinală a saniei (4), profilul a doua came (5) și (6), descriind în timpul deplasării o suprafață complexă caracterizată de legile de generare a celor două came.

Un sistem de apăsare cu arc (6) menține tot timpul un contact elastic între tija (3) și profilul camelor asigurând astfel o bună reproductibilitate a datelor. Deplasarea saniei mobile (4) se face cu un motor de curent continuu (7) prin intermediul unui reductor (8). Măsurarea propriu-zisă a distribuției curentului pe cei zece catozi modul (1) se realizează ca și la catozii modulari pentru determinarea distribuției secundare a curentului în condiții de convecție forțată de mare intensitate, prin determinarea căderii de tensiune pe zece rezistori înseriați fiecare cu câte un catod modul. Afișarea curenților parțiali se face cu zece miliampermetre (9) montate pe un panou mic pe care se mai găsesc ampermetrul (A) pentru indicarea curentului total și voltmetrul (V) pentru indicarea tensiunii de alimentare a băii galvanice. Pe același panou se mai găsește o scară gradată în milimetri în dreptul căreia se poate deplasa un cursor ce indică tot timpul poziția tijei (3) pe camele (4), (5) astfel încât să poată realiza corelarea valorilor citite de pe miliampermetre cu secțiunea suprafeței generate în acel moment. Având în vedere că procesul de generare a suprafețelor este unul dinamic, precum și faptul că pentru asigurarea unei rezoluții de citire mari este necesară o citire rapidă s-a procedat la filmarea cu o cameră video (12) a panoului cu aparatele de măsură (9) și scara gradată (10). Prin procedeul de stop-cadru s-au putut realiza, la intervale precise, citirile aparatelor și corelarea acestora prin intermediul cursorului (11) și al scării (10) cu o anumită poziție pe suprafața generată.

Sistem complex pentru determinarea distribuției secundare cu generare pe cale digitală a suprafețelor

Sistemul prezentat la capitolul precedent reprezintă un real progres pentru măsurarea distribuției curentului pe suprafețe generate. Cu toate acestea, el nu mai reprezintă la ora actuală soluția cea mai bună. Păstrând ideea de deplasare spațială a unui catod modular în vederea descrierii unor suprafețe complexe care să reproducă geometria unor catozi reali pe care urmează să se facă depuneri galvanice cu ajutorul tehnicii de calcul, este posibilă generarea oricărei geometrii folosindu-se în acest scop un soft adecvat și nu came a căror obținere este anevoioasă și scumpă. Principial, catodul modular este deplasat spațial în baia galvanică prin servosisteme comandate și supravegheate prin bucle de reacție cu senzori de poziție și de deplasare de către P.C. În ce privește suprafețele generate, acestea rezultă din soft-uri specifice generării suprafețelor în 3D. Evident că prelucrarea datelor, respectiv a curenților parțiali de pe catozii modulari se face automat de către sistemul de calcul. În condițiile folosirii și a altor senzori pentru mărimile: temperatură, pH, conductivitate, concentrație și compoziția băii, viteza de deplasare a catodului modul ș.a. rezultatul unei măsurători poate fi chiar modelul matematic sub formă analitică ce să reflecte influența acestor mărimi asupra distribuției secundare a curentului.

Concluzii

Cunoașterea distribuției curentului pe catodul unei băi galvanice reprezintă mijlocul cel mai important de a prevedea distribuția metalului pe catod, respectiv de a cunoaște neuniformitatea grosimii depozitului galvanic. Dat fiind faptul că distribuția curentului este influențată de mulți factori, este imposibil să se facă determinări în scop experimental determinări pe piese reale. La aceasta se mai adaugă efortul mare de măsurare a grosimii stratului depus în diferite zone ale piesei. Procedeele, celulele electrochimice și catozii speciali prezentați în această lucrare, vin în sprijinul ușurării măsurării distribuției secundare a curentului pe catod. Ideile de bază la conceperea și dezvoltarea acestor mijloace de măsurare au fost:

- modulizarea pentru a permite cuantificarea zonală a depunerii metalului;
- posibilitatea de generare a suprafețelor geometrice spațiale concomitent cu măsurarea distribuției curentului;

- asigurarea mărimilor de ieşire sub formă electrică pentru realizarea preluării şi procesării directe;
- automatizarea măsurării în vederea asigurării unui flux mare de valori experimentale citite şi prelucrate în unitatea de timp.

Toate mijloacele de investigare prezentate în această lucrare au fost realizate la Universitatea Suceava.

Bibliografie

1. DOSSENBACH, O., Galvanotechnik, **73**, nr. 11, 1982, p. 1184
2. GUTT, S. şi GUTT, Gh., ş.a., Studii privind determinarea distribuţiei secundare a curentului în băile galvanice, Simpozion Tehnomus, Suceava, 1984, p. 219
3. GUTT, Gh., Teză de doctorat, Iaşi, 1986
4. GUTT, Gh. şi GUTT, S., Cercetări privind influenţa ultrasunetelor asupra distribuţiei secundare a curentului în băile de nichelare, Simpozion Tehnomus, 1984, p. 226
5. GUTT, Gh. şi GUTT, S.,Studii privind elaborarea bilanţului energetic pentru procesele galvanice, Simpozion Tehnomus, 1984, p. 230
6. IVĂŞCAN, St. şi GUTT, S., Cercetări privind influenţa câmpului ultrasonor asupra densităţii de curent limită, Studii şi comunicări ştiinţifice, Bacău, 1988, p. 283
7. GUTT, S., Teză de doctorat, Iaşi, 1988

Inatrat în redacţie: 18 03 1997

Calitate, Promptitudine, Preţuri accesibile

Un nume pe care nu trebuie să-l uitaţi

CHIMINFORM DATA

ION SAVA
MARIA BRUMĂ
RICHARD SADOWSKI
MARTIN HELFAND

Analiza XPS a unor polifenilchinoxalin-imid-amide

C.Z.: 535.243

Polymer films with polyphenylquinoxaline-imide-amide structures have been analysed by using X-ray Photoelectron Spectrscopy (XPS) technique. Values found for the binding energy are very close to the theoretical ones and to those reported in the literature for the related structures. These data confirm the proposed chemical structures of these polymers which have been identified, on the other hand, by IR spectroscopy. These polymers give thin flexible films which are highly thermostable, with the decomposition temperature being above 400°C and glass transition temperature (Tg) being in the range of-245-300°C, and have a low dielectric constant, in the range of 3.2-3.67 which makes them potential candidates for high performance applications, such as microlelectronics or other related fields.

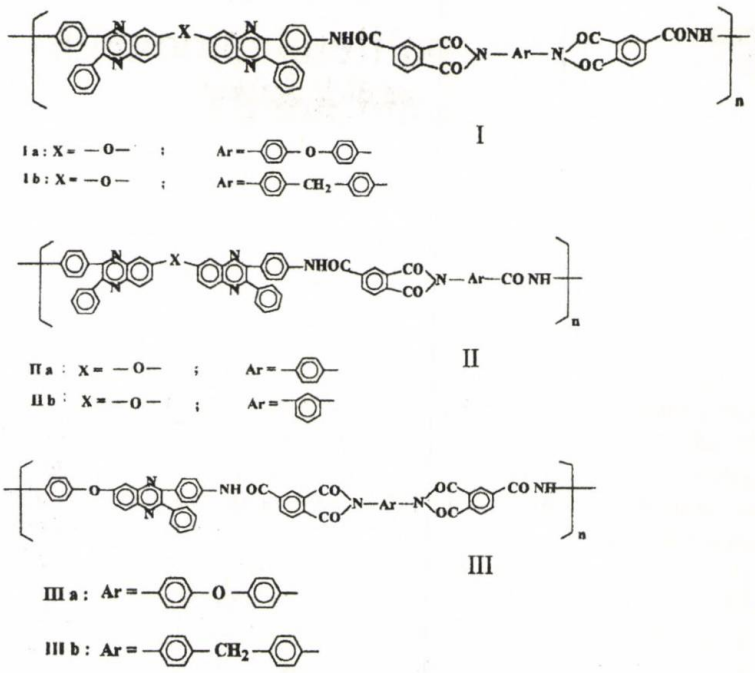
Progresul rapid din ultimele două decenii al științei și tehnologiei polimerilor a facilitat pătrunderea acestor compuși în utilizări practice în fiecare ramură a ingineriei. Recenta dezvoltare a poliimidelor, o clasă nouă de polimeri termorezistenți, dotați cu o bună stabilitate mecanică și chimică și o constantă dielectrică relativ joasă, a dirijat folosirea lor ulterioară în microelectronica avansată și, în mod notabil, în tehnologia de împachetare din circuitele integrate multistrat. În acest caz poliimidele se folosesc ca filme izolatoare în structuri multistrat metal/polimer construite pe bază de alumină sau substraturi de sticlă/ ceramică [1]. Deoarece adeziunea și degradarea bazei contaminante au o influență majoră în performanța și siguranța acestor compozite, mulți cercetători și-au îndreptat atenția către chimia suprafeței și interfeței și efectele ei asupra capacității de adeziune a filmelor polimere subțiri în contact cu substraturi de metal sau ceramică, precum și filme metalice subțiri pe polimer sau pe substraturi ceramice [2]. O varietate de tehnici sensibile pentru analiza suprafețelor s-au folosit cu succes la caracterizarea filmelor polimere și a interfețelor lor cu metale și ceramică [3].

Cea mai utilizată tehnică de caracterizare este furnizată de spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS), cunoscută și sub numele de ESCA (spectroscopie electronică pentru analiza chimică) de la denumirea din limba engleză: "electronic spectroscopy for chemical analysis". Această tehnică este nedistructivă și se poate efectua relativ ușor dacă se dispune de aparatura necesară. Mult mai important, XPS are capacitatea de a determina compoziția chimică fără a recurge la proceduri excesiv de complicate și furnizează informații chimice de bază din care poate fi adesea dedusă structura moleculară a filmelor polimere.

Partea experimentală

Compușii, ce s-au studiat în cadrul prezentei lucrări, s-au obținut prin reacția unor diaminofenilchinoxaline cu lanț scurt cu dicloruri acide ce conțin ciclul imidic preformat, a căror preparare a fost prezentată în lucrarea [4]. Reacția de policondensare are loc la temperatură joasă în solvent N-metilpirolidonă și în prezență de piridină drept acceptor acid. Structurile chimice ale polimerilor analizați sunt prezentate în schema 1.

Dr. ION SAVA, dr. MARIA BRUMĂ, Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași;
dr. RICHARD SADOWSKI și dr. MARTIN HELFAND, Raychem Corporation, USA



Schema 1

Filmele polimere s-au obținut prin turnarea soluției 10% pe plăci de sticlă, urmată de încălzirea progresivă, într-o etuvă cu reglare automată la temperaturi cuprinse între 80-200°C. Temperatura s-a menținut timp de o oră la 80°C, o oră la 120°C, o oră la 150°C și 30 min la 200°C. Desprinderea filmului s-a efectuat prin imersare în apă distilată.

Spectrele XPS s-au înregistrat pe un spectrofotometru VG Scientific ESCA Lab Mk II folosind o sursă de radiații Mg K_α (1253,6 eV). Puterea razelor X a fost de 200 w. Energiile de legătură au făcut referință la dubletul Au 4f la 83,9 eV și 87,7 eV. Datele de analiză ale spectrelor XPS s-au efectuat cu un sistem VGS 5000 cu prelucrare pe un computer DEC PDP 11/83. Cuantificarea datelor s-a efectuat utilizând factorii de sensibilitate furnizați de fabricant și ecuațiile specifice ce cuprind concentrația polimerului, intensitatea și factorul de sensibilitate al picului spectral specific.

Rezultate și discuții

Structurile polifenilchinoxalin-imid-amidelor obținute, I, II și III, s-au confirmat prin spectre IR și prin analiză spectroscopică fotoelectronică cu raze X (XPS). Benzile de absorbție intensă în IR de la 1780-1770 cm^{-1}, 1725-1720 cm^{-1} și 730-720 cm^{-1} s-au atribuit ciclului imidic. Grupele amidice din lanțul polimeric s-au identificat prin vibrațiile legăturii N-H de la 3350 cm^{-1}, banda de absorbție amidă I de la 1680-1670 cm^{-1} și banda de absorbție amidă II în jurul valorii de 1540 cm^{-1}.

Spectroscopia fotoelectronică cu raze X (XPS) este o metodă eficientă în elucidarea compoziției elementare a structurilor analizate la diferite adâncimi în filmul poliimidic și sub diferite unghiuri. Cunoscând analiza compozițională putem avea cunoștințe detaliate asupra stării chimice de legătură, a unor părți precise din atomi în raport cu structura catenară, a omogenității suprafeței și a stării adsorbanților [2].

Pentru filmul poliimidic Kapton, obținut din dianhidrida piromelitică și diaminodifenileter, studiile spectrofotoelectronice XPS prezintă următoarele caracteristici [5-7]:

a) două picuri azot 1s: picul de la 400,8 eV datorat azotului imidic și un pic la 399,3 eV care s-a atribuit unei legături izoimidice;

b) trei picuri carbon 1s: picul de la 285,0 eV atribuit atomilor de carbon aromatici nelegați de oxigen sau azot, un pic la 286,1 eV atribuit atomilor de carbon aromatici legați la oxigen sau azot și un pic la 288,8 eV atribuit atomilor de carbon carbonilici;

c) două picuri oxigen 1s: un pic la 532,1 eV datorat oxigenului carbonilic și un pic la 533,8 eV datorat oxigenului simplu legat la carbon.

Literatura de specialitate [8] menționează că atunci când carbonul este legat la hidrogen sau la alt carbon, energia de legătură a electronului 1s este 285,0 eV și este adesea folosită ca energie de legătură standard. Halogenii induc cele mai mari deplasări ale energiei de legătură a carbonului 1s, mărimea crescând cu electronegativitatea substituentului. Valoarea celei mai înalte energii de legătură pe fiecare substituent variază de la 1eV pentru brom și 1,5 eV pentru clor, la aproape 2,9 eV pentru fluor. Cea mai mare deplasare de 8,5 eV a fost observată pentru carbon 1s în CF_3, din filmul poliimidic obținut din dianhidrida hexafluorizopropiliden diftalică și diaminodifenileter. Energiile de legătură pentru oxigen 1s și azot 1s variază într-un domeniu îngust, de aproximativ 2 eV, în jurul valorii de 533 eV și respectiv 399 eV. Trăsăturile spectrale secundare sunt frecvent observate pentru materialele polimere ce conțin hidrocarburi nesaturate și sunt asociate cu tranzițiile π-π^*.

Pe baza datelor prezentate în literatură s-au putut identifica picurile înregistrate la analiza XPS a probelor de polifenilchinoxalin-imid -amide sub formă de filme la două adâncimi (70 Å și 35 Å).

În figura 1 se prezintă un spectru XPS al polimerului Ia. Din acest spectru azot 1s se poate observa picul de la 401,1 eV care se datorează azotului din unitatea fenilchinoxalinică, picul de la 401,9 eV care este atribuit azotului din grupările amidice, în timp ce picul de la 402,8 eV corespunde azotului din ciclurile imidice. Față de valorile ce le prezintă azotul imidic din filmul Kapton probele de polifenilchinoxalin-imid-amide prezintă deplasări spre valori mai mari cu 1,5-2 eV, deplasări ce se pot datora cuaternizărilor în $-NH_3^+$, precum și datorită funcțiunilor azot oxidate care produc deplasări la energii de legătură mai mari. Cu toate acestea, valoarea picului central se situează la 402,1 eV, iar aportul azotului imidic este 41%, al azotului amidic 28%, iar al azotului fenilchinoxalinic este de 32%.

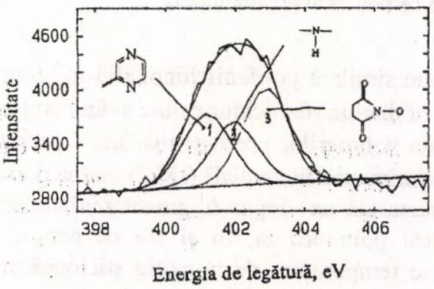
Spectrul XPS azot 1s al polimerului IIa înregistrat la 35 Å și 70 Å arată că valoarea picului central are aceeași mărime (402 eV) ceea ce demonstrează clar omogenitatea probelor de polimeri (fig. 2).

În spectrele fotoelectronice carbon 1s (fig. 3) apar picuri energetice la valori de aproximativ 287 eV care se datorează energiilor de legătură ale atomilor de carbon aromatici și alifatici; la 288,4 eV pentru atomii de carbon legați de oxigen sau nucleul aromatic legat de oxigen și un pic la 290,7 eV pentru atomi de carbon carbonilici. Aportul acestora este diferit: 72%, 21% și respectiv 7%. Comparativ cu spectrele XPS ale filmului poliimidic Kapton se observă deplasări de aproximativ 1,5-2 eV care se datorează probabil urmelor de clor detectate în toate probele de polimeri analizați (clorul produce deplasări spre valori mai mari cu 1,5 eV), precum și a urmelor de amină nereacționată, formarea grupelor -N=C=O sau NO_2 care produc deplasări semnificative cu 0,6 eV, 1,8 eV și respectiv 1,8 eV. În mod asemănător spectrele înregistrate la cele două adâncimi de 70 Å și 35 Å prezintă caracteristici identice.

În spectrele fotoelectronice oxigen 1s (fig. 4), înregistrate la aceleași adâncimi (70Å și 35 Å) se obțin picuri identice la 534,5 eV, picuri ce sunt deplasate cu aproximativ 0,7 eV și care se încadrează în limita erorilor experimentale ale aparaturii (2%).

Prin efectuarea spectrelor XPS clor 2p3 s-a putut aprecia faptul că acești polimeri prezintă urme de clor. Picul spectral specific de la 202 eV este atribuit legăturii C-Cl și este deplasat cu aproximativ 1 eV spre valori mai mari (în mod obișnuit clorul prezintă energii de legătură la 201 eV). Toți polimerii analizați prezintă spectre asemănătoare polimerului I a (fig. 5).

Analizele compoziționale efectuate prin XPS concordă cu valorile teoretice calculate în limita erorilor experimentale ale aparaturii. Toate probele polimere prezintă urme de clor. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 1.



Peak	Centre (eV)	FWHM (eV)	Hght %	G/L %	Area %
1	401.1	1.60	50	0	32
2	401.9	1.60	44	48	28
3	402.8	1.60	65	6	41

100% Height (Counts) : 1616
100% Area (kceV/sec) : 7.25
Reduced Chi Squared : 27.77

Fig. 1. Spectrul XPS azot 1s al polimerului Ia

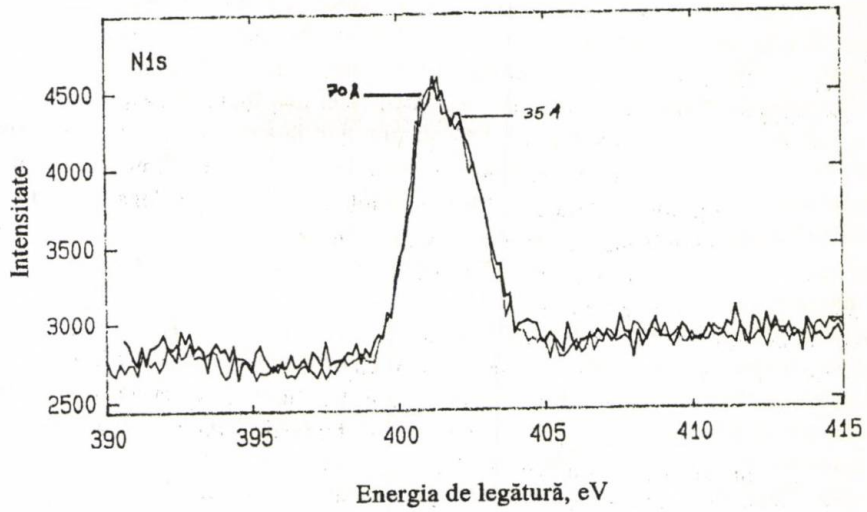
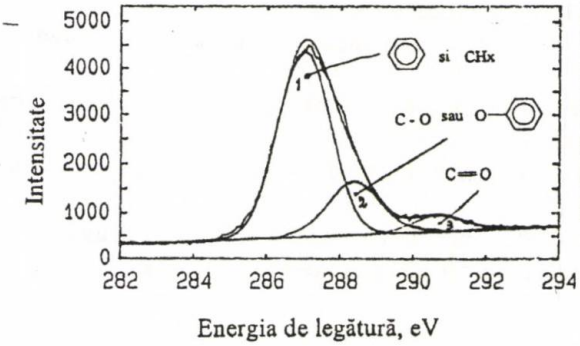


Fig. 2. Spectrul XPS azot 1s al polimerului IIa

Din tabelul 1 se poate observa că valorile sunt apropiate valorilor teoretice, în limita erorilor experimentale. Probele IIa și IIb prezintă valori mai scăzute ale azotului decât valorile teoretice, iar probele Ia, Ib și IIa și IIIa au valori mai mari pentru oxigen. Gradul cel mai mare de contaminare cu atomi de clor îl prezintă proba IIIa, care are și cele mai scăzute valori experimentale ale azotului. Rezultatele obținute indică faptul că probele polimere sunt omogene în interiorul grosimii de 70 Å. Polimerii prezintă vâscozități inerente cuprinse între 0,55-0,80 dL/g și au dat filme tari, flexibile, cu o bună rezistență mecanică. Toți polimerii sunt stabili în aer la temperaturi mai mari de 400°C, temperatura inițială de descompunere fiind în domeniul 400-450°C. La 500°C pierderea totală în greutate a cuprins valori între 7 și 16%. Polimerii Ia și Ib ce cuprind două cicluri imidice în fiecare unitate structurală au prezentat stabilitate termică mai înaltă decât polimerii IIIa și IIIb care conțin un singur fragment fenilchinoxalinic în unitatea structurală.



Peak	Centre (eV)	FWHM (eV)	Hght %	G/L %	Area %
1	287.0	1.67	98	3	72
2	288.4	1.76	28	35	21
3	290.7	1.68	9	49	7

100% Height (Counts) : 4011
100% Area (kceV/sec) : 48.40
Reduced Chi Squared : 12.09

Fig. 3. Spectrul XPS carbon 1s al polimerului Ia

Comportarea termică a acestor polimeri este similară polifenilchinoxalin-imid-amidelor raportate anterior, obținute din aceleași dicloruri acide, dar cu diaminofenilchinoxaline având lanț mai lung [9].

Temperaturile de tranziție sticloasă (Tg) ale polimerilor prezenți măsurate din curbele de analiză termodiferențială (DTA), precum și din curbele de calorimetrie diferențială (DSC) sunt în domeniul 245-300°C. Polimerii IIIa și IIIb, care conțin în unitatea structurală un singur fragment fenilchinoxalinic, prezintă temperaturi de tranziție sticloasă mai joase decât polimerii Ia, Ib și IIb ce conțin două fragmente fenilchinoxalinice (tabelul 2). Se observă că între temperatura de tranziție sticloasă și temperatura de descompunere există un interval larg, ceea ce face acești polimeri atractivi pentru prelucrare.

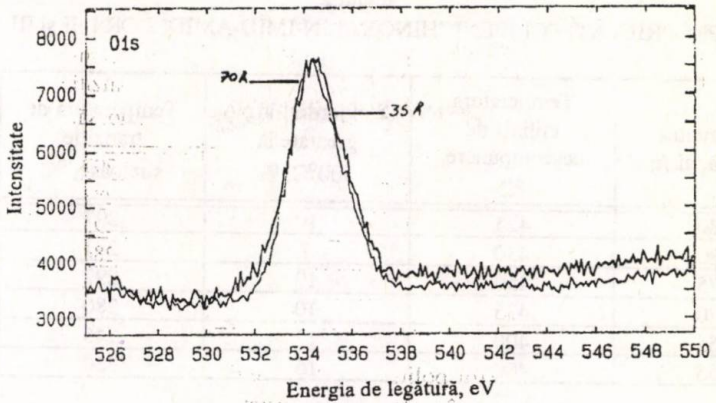


Fig. 4. Spectrul XPS oxigen 1s al polimerului I a

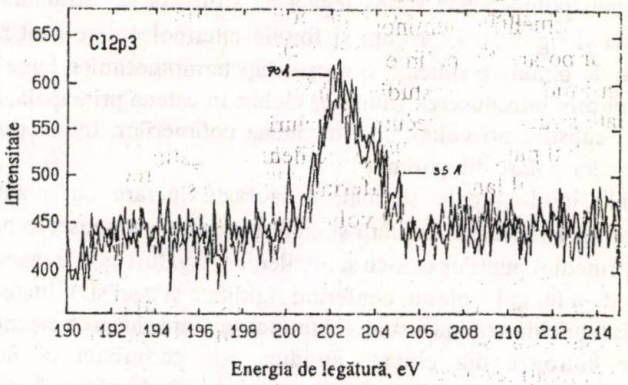


Fig. 5. Spectrul XPS clor 2p3 al polimerului I a

Tabelul 1

ANALIZA COMPOZIȚIONALĂ A POLIMERULUI I, II și III EFECTUATĂ PRIN XPS la 70 Å ȘI 35 Å

Polimer	Adâncimea probei	Carbon %	Oxigen %	Azot %	Clor %
Ia	Teoretic	80,95	9,52	9,52	0
	70 Å	79,92	11,87	7,57	0,64
	35 Å	82,01	10,39	6,87	0,73
Ib	Teoretic	82,14	8,33	9,52	0,0
	70 Å	78,30	12,75	8,43	0,52
	35 Å	82,95	10,93	5,59	0,53
IIa	Teoretic	81,81	7,57	10,60	0,0
	70 Å	81,78	8,75	8,94	0,54
	35 Å	82,87	8,35	8,02	0,76
IIb	Teoretic	81,81	7,57	10,60	0,0
	70 Å	80,20	10,84	8,39	0,57
	35 Å	81,38	9,64	8,32	0,65
IIIa	Teoretic	80,59	10,44	8,95	0,0
	70 Å	80,54	12,45	5,94	1,07
	35 Å	81,90	11,71	5,20	1,18

Tabelul 2

PROPRIETĂȚI POLIFENICHINOXALIN-IMID-AMIDELOR I, II și III

Polimer	Vâscozitatea inerentă, dL/g	Temperatura inițială de descompunere, °C	Pierderi în greutate la 500°C, %	Temperatura de tranziție sticloasă, °C	Constanta dielectrică la 0% RH
I a	0,80	425	10	297	3,29
I b	0,80	430	7	281	3,45
II a	0,75	450	10	292	3,41
II b	0,70	435	10	280	3,20
III a	0,55	400	12	245	3,67
III b	0,55	400	16	260	-

Studiul comportării termice a acestor polimeri în funcție de structura unității elementare a arătat că stabilitatea termică a unui polimer este strâns legată de structura sa. Structura catenei, în primul rând regularitatea, tacticitatea și rigiditatea, precum și forțele intermoleculare sunt responsabile de formarea unor sisteme cu puncte de înmuiere ridicate și proprietăți termomecanice bune [10]. Rigiditatea catenei unui polimer este mărită prin introducerea anumitor cicluri în catena principală, cum sunt cele aromatice, sau prin utilizarea unor substituenți voluminoși în catena polimerilor. Interacțiunea intermoleculară este sporită de prezența grupelor polare din polimer.

Polifenilchinoxalin-imid-amidele studiate în această lucrare au avantajul de a avea nuclee aromatice în fiecare unitate structurală, precum și cicluri imidice, recunoscute pentru înalta lor stabilitate termică, legate prin intermediul punților eterice și metilenice, legături care transmit conjugarea electronilor din nucleele benzenice de-a lungul lanțului, conferind rigiditate și deci stabilitate termică [11].

Întrucât unitățile fenilchinoxalinice sunt voluminoase, împachetarea catenelor în structuri compacte datorită legăturilor de hidrogen din grupele amidice este perturbată și, în consecință, moleculele solventului pot penetra mai ușor, solubilizând catenele și deci îmbunătățind solubilitatea polimerilor cu menținerea unei înalte stabilități termice.

Proprietățile electroizolante s-au evaluat pe baza constantelor dielectrice la diferite valori ale umidității relative (RH) [12]. Constantele dielectrice ale filmelor polimere la 0% RH sunt în domeniul 3,2-3,67 (tabelul 2). Deoarece aceste valori sunt apropiate de constanta dielectrică (3,5) a filmului Kapton [11, 13] și a poliimidei de tip Ultem 1000 (constanta dielectrică = 3,15) [14], se poate deduce că introducerea unității fenilchinoxalinice în catena principală nu influențează semnificativ proprietățile dielectrice. Variația constantei dielectrice cu RH este prezentată în figura 6.

După cum se poate observa valoarea constantei dielectrice a polimerului IIIa este mai mare decât a celorlalți polimeri și în același timp este și cea mai sensibilă la umiditatea relativă, probabil datorită prezenței unui singur fragment fenilchinoxalinic. Polifenilchinoxalin-imid-amidele I și II prezintă cele mai scăzute valori ale constantelor dielectrice la valori comparabile ale umidității relative.

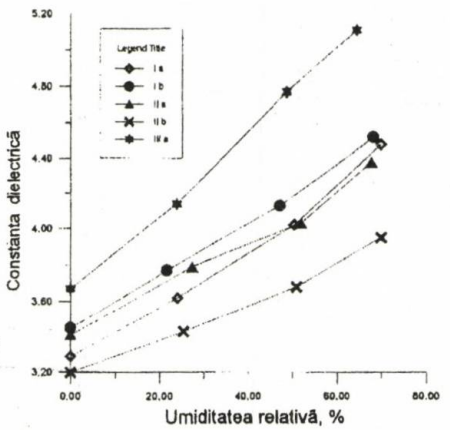


Fig. 6. Variația constantei dielectrice în funcție de umiditatea relativă

Tabelul 2

PROPRIETĂȚI POLIFENICHINOXALIN-IMID-AMIDELOR I, II și III

Polimer	Vâscozitatea inerentă, dL/g	Temperatura inițială de descompunere, °C	Pierderi în greutate la 500°C, %	Temperatura de tranziție sticloasă, °C	Constanta dielectrică la 0% RH
I a	0,80	425	10	297	3,29
I b	0,80	430	7	281	3,45
II a	0,75	450	10	292	3,41
II b	0,70	435	10	280	3,20
III a	0,55	400	12	245	3,67
III b	0,55	400	16	260	-

Studiul comportării termice a acestor polimeri în funcție de structura unității elementare a arătat că stabilitatea termică a unui polimer este strâns legată de structura sa. Structura catenei, în primul rând regularitatea, tacticitatea și rigiditatea, precum și forțele intermoleculare sunt responsabile de formarea unor sisteme cu puncte de înmuiere ridicate și proprietăți termomecanice bune [10]. Rigiditatea catenei unui polimer este mărită prin introducerea anumitor cicluri în catena principală, cum sunt cele aromatice, sau prin utilizarea unor substituenți voluminoși în catena polimerilor. Interacțiunea intermoleculară este sporită de prezența grupelor polare din polimer.

Polifenilchinoxalin-imid-amidele studiate în această lucrare au avantajul de a avea nuclee aromatice în fiecare unitate structurală, precum și cicluri imidice, recunoscute pentru înalta lor stabilitate termică, legate prin intermediul punților eterice și metilenice, legături care transmit conjugarea electronilor din nucleele benzenice de-a lungul lanțului, conferind rigiditate și deci stabilitate termică [11].

Întrucât unitățile fenilchinoxalinice sunt voluminoase, împachetarea catenelor în structuri compacte datorită legăturilor de hidrogen din grupele amidice este perturbată și, în consecință, moleculele solventului pot penetra mai ușor, solubilizând catenele și deci îmbunătățind solubilitatea polimerilor cu menținerea unei înalte stabilități termice.

Proprietățile electroizolante s-au evaluat pe baza constantelor dielectrice la diferite valori ale umidității relative (RH) [12]. Constantele dielectrice ale filmelor polimere la 0% RH sunt în domeniul 3,2-3,67 (tabelul 2). Deoarece aceste valori sunt apropiate de constanta dielectrică (3,5) a filmului Kapton [11, 13] și a poliimidei de tip Ultem 1000 (constanta dielectrică = 3,15) [14], se poate deduce că introducerea unității fenilchinoxalinice în catena principală nu influențează semnificativ proprietățile dielectrice. Variația constantei dielectrice cu RH este prezentată în figura 6.

După cum se poate observa valoarea constantei dielectrice a polimerului IIIa este mai mare decât a celorlalți polimeri și în același timp este și cea mai sensibilă la umiditatea relativă, probabil datorită prezenței unui singur fragment fenilchinoxalinic. Polifenilchinoxalin-imid-amidele I și II prezintă cele mai scăzute valori ale constantelor dielectrice la valori comparabile ale umidității relative.

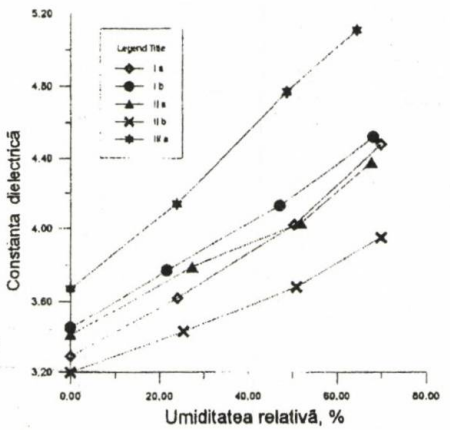


Fig. 6. Variația constantei dielectrice în funcție de umiditatea relativă

Concluzii

Analiza spectroscopică fotoelectronică cu raze X a unor polifenilchinoxalin-imid-amide a confirmat că polimerii analizați au structura chimică propusă și anume: Spectrele XPS carbon 1s, czot 1s și oxigen 1s prezintă valori ale picurilor energetice comparabile cu valorile teoretice, precum și cu unele determinări raportate în literatură pentru structuri similare. Micile deplasări față de valorile de comparație (+1,5-2 eV) s-au atribuit prezenței halogenului (clorului) în filmele polimere analizate, cunoscându-se faptul că acesta deplasează energiile de legătură spre valori mai mari. Analiza compozițională XPS a evidențiat urmele de halogen, confirmând astfel prezumțiile făcute cu privire la influența clorului asupra deplasării picurilor energetice.

Acești polimeri prezintă stabilitate termică înaltă, având temperatura de descompunere peste 400°C și temperatura de tranziție sticloasă în domeniul 245-300°C. Ei au, de asemenea, bune proprietăți electroizolante, valoarea constantei dielectrice fiind în domeniul 3,2-3,67, comparabilă cu cea a filmului Kapton luat ca standard.

Toate aceste proprietăți recomandă acești polimeri de față pentru aplicații de înaltă performanță, ca de exemplu în microelectronică sau în domenii înrudite cu aceasta.

Bibliografie

1. WILSON, A.M., Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications, Ed. K.L. Mittal, Plenum Press, New York, **1**, 1984, p. 715
2. BRIGGS, D., Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. D. Briggs și M.P. Seah, Wiley, New York, 1983, p. 359
3. SEAH, M.P. și BRIGGS, D., Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed. D. Briggs și M.P. Seah, Wiley, New York, 1983, p. 1
4. BRUMA M., SAVA, I., DALY, W., MERCER, F., BELOMOINA, N.M. și NEGULESCU, I., J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., **A30**, 1993, p. 789
5. BUCHWALTER, P.L. și BAISE, A.I., Polyimides Synthesis, Characterization and Applications, Ed. K. L. Mittal, Plenum Press, New York, **1**, 1984, p. 537
6. WYDEVEN, T., JOHNSON, C.C., GOLUB, M.A., HSU, M.S. și LERNER, N.R., Plasma Polymerization, Ed. M. Shen și AT Bell, ACS Symphosium Series no. 108, ACS, Washington D.C., 1979, p. 299
7. LEARY, H.J. și CAMPBELL, D.S., Surface and Interface Analysis, **1**, 1979, p. 75
8. DILKS, A., Electron Spectroscopy-Theory, Techniques and Applications, Ed. C.R. Brundle și A.D. Baker, Academic Press, Londra, . **4**, 1981
9. KORSHAK, V.V., KRONGAUZ, E.S., BELOMOINA, N.M., BRUMĂ, M., DIACONU, I. și SIMIONESCU, C.I., Angew. Makromol. Chem., **144**, 1986, p. 129
10. WEYLAND, H.G., HAFTYZER, P.H. și VAN KREVELEN, D.W., Polymer, **11**, 1970, p. 79
11. SROOG, C.E., Prog. Polym. Sci., **6**, 1991, p. 561
12. MERCER, F. și GOODMAN, T.D., High Perform.. Polym., **3**, 1991, p. 291
13. BUREAU, M.J., BERNARD, F. și BROUSSOUX, D., Revue Technique Thomson-CSF, **20-21**, 1989, p. 689
14. VERBICKI, J.W., jr., Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ed. K.I. Kroschwitz, Wiley, New York, 1990, p. 826

Intrat în redacție: 31 VII 1996

MIRCEA CRISTEA
ŞERBAN AGACHI
ARPAD IMRE

Aspecte noi privind îmbunătăţirea măsurării debitelor cu ajutorul diafragmelor utilizând calculatoarele

C.Z.: 541.135.5

The paper points out a set of benefits derived from the use of an electronic computing system for flow measurement, using orifice plates. A comparative study between the new opportunities and the traditional methods, used in practice, is performed. By the means of sensitivity investigations of the flow function some useful conclusions for sizing and designing orifice plates are presented.

Măsurarea debitelor prin metoda micşorării locale a secţiunii de curgere constituie în mod categoric cea mai răspândită metodă industrială de măsurare a fluxurilor de materii prime, materiale, produse finite şi energie. Cu toate acestea, datorită complexităţii problemelor practice şi caracterului relativ empiric al unor relaţii de calcul, nivelul de încredere al determinărilor nu satisface adeseori exigenţele impuse de practica industrială. Perfecţionarea metodelor de măsurare vizează pe de o parte utilizarea unei aparaturi de masură cu o clasă de precizie cât mai mică iar pe de altă parte utilizarea unor relaţii de calcul cât mai exacte. Impactul sistemelor de calcul asupra acestor sisteme de măsurare a debitelor este benefic în primul rând datorită posibilităţilor oferite de implementare a unor relaţii de calcul mai complexe şi implicit mai precise.

Principiul de măsurare şi relaţiile de calcul

Metoda de calcul (STAS 7347/1-83) [1] constă în intercalarea elementului primar (diafragmă) într-o conductă în care curge fluid sub presiune; între faţa amonte şi cea aval a elementului primar se creează astfel o diferenţă de presiune. Pe baza acesteia şi cunoscând proprietăţile fluidului se calculează valoarea debitului de fluid.

Debitul masic se calculează cu relaţia:

$$Q_m = \alpha\varepsilon\frac{\pi}{4}d^2\sqrt{2\Delta p\rho_1} \tag{1}$$

sau

$$Q_m = CE\varepsilon\frac{\pi}{4}d^2\sqrt{2\Delta p\rho_1} \tag{2}$$

Elementul primar luat în studiu este diafragma cu prize de presiune în unghi sau cu camere inelare. Pentru acest element de strangulare coeficientul de descărcare C este dat de ecuaţia lui Stolz [1], [2]:

$$C = 0,5959 + 0,0321\beta^{2,1} - 0,1840\beta^{8} + 0,0029\beta^{2,5} + \left[\frac{10^6}{Re_D}\right]^{0,75} \tag{3}$$

Coeficientul de detentă se calculează cu relaţia [1], [8]:

$$\varepsilon = 1-(0,41+0,35\beta^4)\frac{\Delta p}{\chi p_1} \tag{4}$$

$$Re_D = \frac{v_1 D}{\upsilon_1} \tag{5}$$

Ing. MIRCEA CRISTEA, prof. dr. ing. ŞERBAN AGACHI şi ing. ARPAD IMRE Universitatea "Babeş-Bolyai", Cluj-Napoca, , Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

Raportul diametrelor β este recalculat ținând cont de temperatura de lucru.

Coeficientul de debit α este calculat ca un produs de doi factori [3]:

$$\alpha = \alpha_o \cdot r_{Re} \tag{6}$$

$$r_{Re} = (r_o - 1)\left[1 - \frac{(lgRe_D - 6)^2}{4}\right] + 1 \tag{7}$$

și cu excepțiile următoare:

- dacă $Re_D \geq 10^6$ se consideră $r_{Re} = r_o$
- dacă $Re_D \leq 10^4$ se consideră $r_{Re} = 1$

Pentru calculul densității și viscozității în condițiile de lucru au fost utilizate relații analitice de calcul ale acestor proprietăți [4]. Factorul de neidealitate, Z, utilizat în calculul analitic al proprietăților gazului metan și care ține cont de abaterea gazelor reale de la comportarea gazelor ideale a fost calculat cu ajutorul expresiei [5]:

$$Z = 1 + \frac{Pr}{Tr}(0,197 - 0,012Tr - \frac{0,4}{Tr} - \frac{0,146}{Tr^{3,27}}) \tag{8}$$

în care Pr și Tr sunt presiunea și temperatura redusă, date de relațiile:

$$Pr = \frac{P}{Pc} \quad \text{și} \quad T_r = \frac{T}{Tc} \tag{9}$$

iar Pc, Tc sunt presiunea și temperatura critică.

La calculul debitelor de gaze naturale a fost pusă în evidență și influența presiunii barometrice.

Studiul erorilor

Metodele tradiționale utilizate în practică la calculul debitelor cu ajutorul diafragmelor sunt de multe ori lacunare. În foarte multe aplicații industriale se măsoară doar presiunea diferențială culeasă printr-un traductor, celelalte mărimi independente fiind considerate constante și incluse ca atare în relațiile de calcul.

Realizări mai puțin recente utilizând adesea debitmetre diferențiale cu mercur și diagramă înregistratoare circulară aduc și corecții legate de variația presiunii statice [6]. Aceste sisteme de măsură sunt însă expuse la introducerea unei erori suplimentare, uneori substanțiale, datorită utilizării planimetrelor. Sistemele de masură relativ mai recente, cu aparatură electronică analogică, permit realizarea unei compensări a variațiilor de presiune statică și de temperatură (eventual și de presiune barometrică) însă implică adesea un număr mare de aparate (blocuri de calcul, integratoare, înregistratoare) cu o întreținere greoaie.

O categorie aparte de erori apar datorită utilizării unor relații de calcul al debitului care nu iau în considerare influențele tuturor variabilelor. Erorile provenite din acest mod de calcul insuficient de riguros pot în unele situații să se compună astfel încât să devină inacceptabile (de exemplu la un debit de 40 t/h abur, de 2.5 bara și 150°C, o eroare de 2 % conduce la valori cumulate de aproximativ 90 000 USD / an).

Spre exemplificare este prezentat un calcul comparativ de debit pentru un flux de abur supraîncălzit (datele specifice panoului de măsură sunt prezentate în anexă). S-a calculat debitul de abur utilizând metoda practică tradițională bazată pe aparatură analogică, Q_A și respectiv debitul de abur utilizând un sistem de calcul, Q_C, ambele ca funcții de presiunea diferențială de pe diafragmă. Temperatura și presiunea statică a mediului de măsură au fost considerate ca fiind constante. La metoda tradițională, coeficientul de debit α și coeficientul de expansiune ε au fost luate în calcul cu valori constante [7], aceasta fiind o limitare impusă de sistemul respectiv. În figura 1 este prezentată eroarea absolută, iar în figura 2 eroarea relativă dintre cele două debite, în funcție de presiunea diferențială; valoarea coeficientului de expansiune ε luată în calcul pentru metoda clasică este cea corespunzătoare extremității superioare a domeniului de măsură, $\varepsilon_{3000mmH2O}$, (reprezentată cu linie plină (-)) și cea corespunzătoare la două treimi din domeniu de măsură, $\varepsilon_{2000mmH2O}$, (reprezentată cu linie întreruptă (--)). Se poate observa că erorile sunt nule pentru valorile presiunii diferențiale pentru care s-au calculat valorile constante ale coeficientului de expansiune (la extremitatea superioară a domeniului, $\Delta p = 3000$ mm H_2O, respectiv la două treimi din domeniu, $\Delta p = 2000$ mm H_2O).

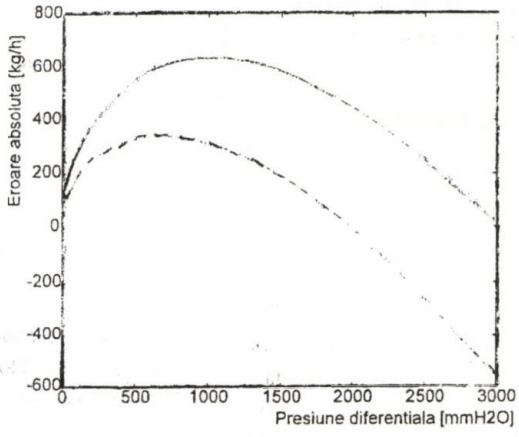


Fig. 1. QC-QA = f(Δp) cu Q_A calculat pentru $\varepsilon_{3000\ mm\ H2O}$(-) și $\varepsilon_{2000mm\ H2O}$ (--)

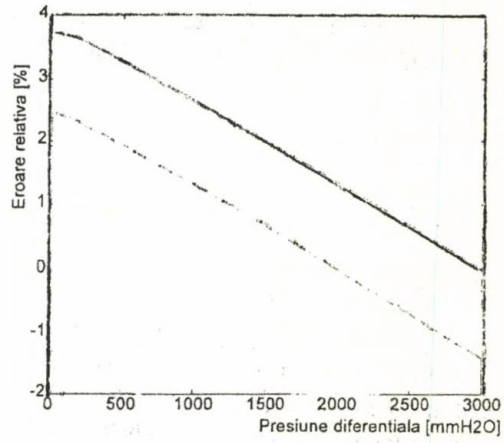


Fig. 2. $(Q_C-Q_A) / Q_C$ = f(Δp) cu Q_A calculat pentru $\varepsilon_{3000\ mmH2O}$ (-) și $\varepsilon_{2000\ mmH2O}$ (--)

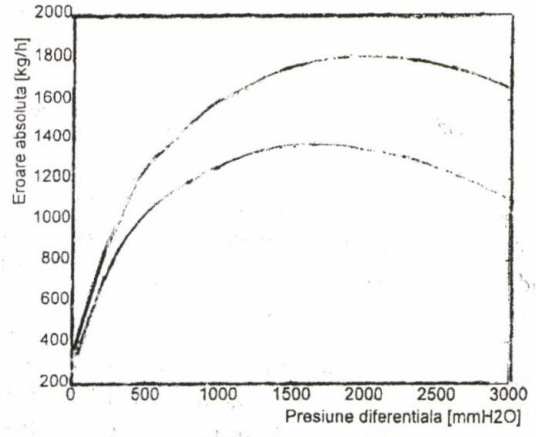


Fig. 3. Q_C-Q_A = f(Δp) cu Q_A calculat pentru $\varepsilon_{3000\ mmH2O}$ (-) și $\varepsilon_{2000\ mmH2O}$ (--)

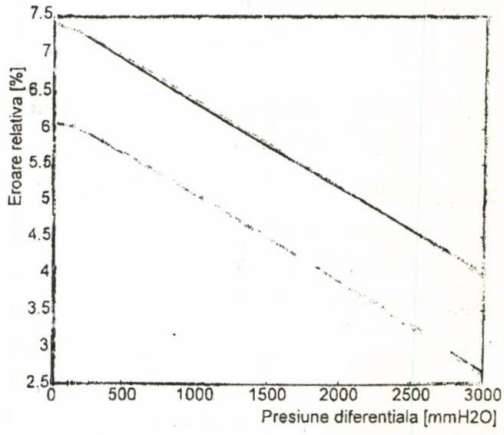


Fig. 4. $(Q_C-Q_A) / Q_C$ = f(Δp) cu Q_A calculat pentru $\varepsilon_{3000\ mmH2O}$ (-) și $\varepsilon_{2000\ mmH2O}$ (--)

După cum se poate observa în figurile 1 și 2, chiar și în condițiile neabaterii de la temperatura și presiunea "nominale", erorile sunt relativ substanțiale, ceea ce recomandă cu prisosință utilizarea sistemului de calcul care elimină total acest tip de erori.

În cazul apariției unor variații ale temperaturii și (sau) presiunii statice și necompensării lor la calculul prin metoda tradițională abaterile sunt evident majorate. Reluând studiul de caz precedent în situația variației temperaturii cu -10°C (de la 150°C la 140°C), reprezentând -2,36% față de temepratură nominală în K, concomitent cu o variație a presiunii statice cu +0,125 bar (de la 2,5 bar la 2,625 bar), reprezentând 5% din presiunea nominală, se obțin rezultatele prezentate în figurile 3 și 4 atât pentru erorile absolute cât și pentru cele relative. Au fost studiate aceleași ipoteze de calcul ale coeficientului de expansiune: la extremitatea superioară a domeniului de măsură, $\varepsilon_{3000\ mm\ H2O}$, (reprezentată cu linie plină (-)) și la două treimi din domeniu, $\varepsilon_{2000\ mm\ H2O}$, (reprezentată cu linie întreruptă (--)).

În aplicațiile practice, doar întâmplător condițiile de temperatură și presiune se mențin constante. După cum se poate constata din exemplul anterior, lipsa corecțiilor de temperatură și presiune statică chiar și pentru abateri relativ mici pot conduce la erori foarte mari. Mijlocul cel mai eficient de a elimina aceste erori de calcul se dovedește a fi sistemul de calcul, singurul care poate asigura o corecție eficientă pe tot domeniul de masură, ținând cont de caracterul variabil al coeficientului de corecție (amortizarea investiției suplimentare: sistem de calcul și achiziție, traductoare, alte cheltuieli, nu ar depăși trei luni pentru cazul eliminării unei erori de numai 1%, la exemplul dat anterior).

Din exemplul prezentat anterior se mai poate desprinde şi observaţia că pentru sistemele clasice este de preferat stabilirea coeficienţilor ce intervin în calculul debitului la două treimi din domeniul de măsură unde este de dorit a fi plasat şi punctul de funcţionare. Măsurarea în prima treime a domeniului de măsură poate conduce la grave erori de măsurare chiar şi numai datorită relaţiilor de calcul (pe lângă cele datorate aparaturii de măsurare).

Studiu de sensibilitate parametrică

Unul dintre aspectele de interes pentru realizarea unei măsurări cât mai precise este determinarea sensibilităţii adimensionale (relative normate) [9] a debitului în funcţie de parametrii independenţi care intervin în relaţia de calcul:

$$S_{\Phi}^{Q} = \frac{\delta Q}{\delta \Phi} \cdot \frac{\Phi}{Q} \tag{10}$$

în care:

- S^{Q}_{Φ} este sensibilitate adimensională a debitului în funcţie de parametrul P;
- Q -debitul;
- Φ - parametrul în funcţie de care se calculează sensibilitatea.

Cunoaşterea valorilor acestor sensibilităţi dă posibilitatea aprecierii importanţei şi influenţei cantitative a diferitelor mărimi care influenţează debitul (se pune în evidenţă influenţa variaţiilor mici ale unor parametrii asupra debitului: de exemplu variaţia în % a debitului corespunzătoare la 1% variaţie parametru). Se poate dispune astfel de informaţii utile legate de precizarea necesară în determinarea variabilelor independente dar şi de date pentru proiectarea sistemului de măsură. În figurile 5-9 sunt prezentate, pentru acelaşi caz, sensibilităţile adimensionale în raport cu: temperatura, presiunea statică, presiunea diferenţială, diametrul orificiului diafragmei şi diametrul conductei.

După cum se poate observa, influenţele relative asupra debitului ale câtorva parametri independenţi sunt diferite. Astfel se constată că:

- influenţa temperaturii [°C] este aproximativ trei ori mai mare şi de semn contrar presiunii statice; această observaţie poate conduce la alegerea în consecinţă a domeniilor de măsură şi a claselor de precizie pentru aparatura de măsură a acestor mărimi
- influenţa diametrului orificiului diafragmei este aproximativ cu un ordin de mărime mai mare decât restul influenţelor; aceasta conduce pe de o parte la alegerea unor materiale cu proprietăţi constante în raport cu condiţiile de lucru iar pe de altă parte la necesitatea unei execuţii îngrijite.

Calculele prezentate au fost efectuate utilizând mediul de programare MATLAB.

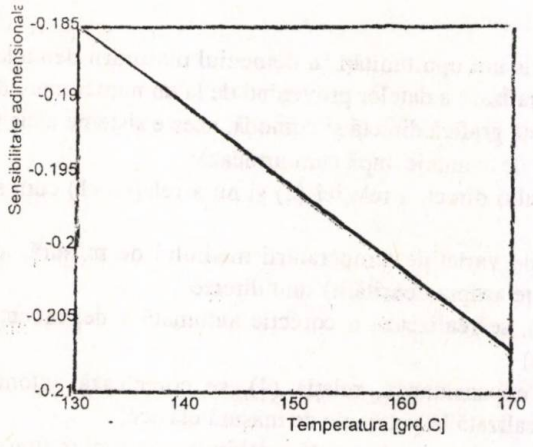


Fig. 5. S_T^Q

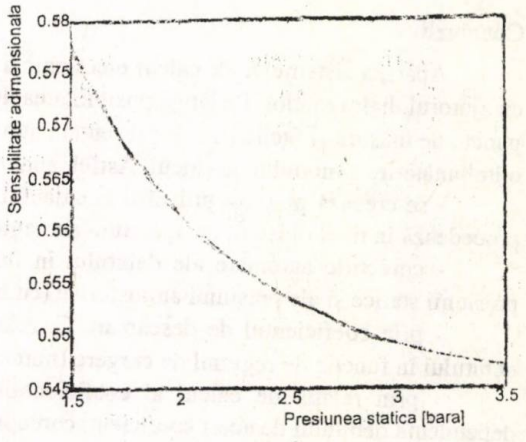


Fig. 6. S_P^Q

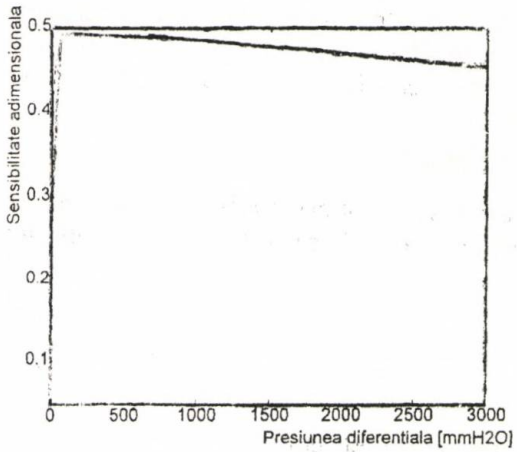


Fig. 7. S_h^Q

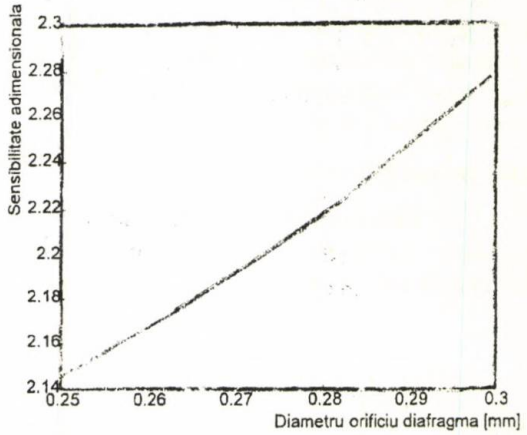


Fig. 8. S_{d0}^Q

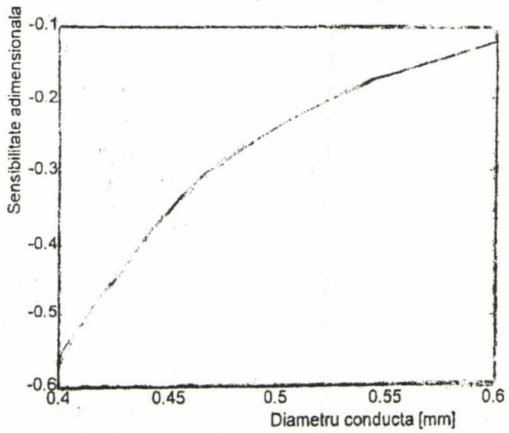


Fig. 9. S_D^Q

Concluzii

Apariția sistemelor de calcul electronic a deschis noi oportunități în domeniul măsurării debitelor cu ajutorul diafragmelor. Pe lângă posibilitatea de centralizare a datelor provenind de la un număr mare de puncte de măsură și facilitatea de prezentare sub o formă grafică directă și comodă, aceste sisteme aduc și o îmbunătățire a modului de calcul. Astfel, apar o serie de avantaje după cum urmează:

- se creează premisa utilizării la calculul debitului direct, a relației (2) și nu a relației (1) cum se procedează în mod obișnuit cu aparatura analogică;
- corecțiile automate ale debitului în funcție de variațiile temperaturii mediului de măsură, ale presiunii statice și ale presiunii atmosferice (cu influențe asupra densității) sunt directe;
- prin coeficientul de descărcare C, relația (3), se realizează o corecție automată a dependenței debitului în funcție de regimul de curgere (numărul Re)
- prin relația de calcul al coeficientului de expansiune ε, relația (4), se corectează automat dependența debitului de acest coeficient, corecție rar realizată la sistemele de măsură clasice;
- prin coeficientul r_{Re}, relația (7), se poate realiza o corecție automată a debitului măsurat în funcție de rugozitatea relativă a conductei;
- utilizarea unui sistem de calcul permite realizarea unei corecții "on line" a debitului măsurat în funcție de condițiile de lucru (temperatură, presiune statică, presiune diferențială, presiune barometrică) cu o acuratețe sporită față de sistemele analogice la care aceste corecții sunt luate în considerație cel mult prin valori medii, de obicei zilnice [6,7], mai puțin precise.

Efectuarea studiului de sensibilitate conjugată cu calculele de dimensionare a diametrului orificiului diafragmei dă posibilitatea stabilirii condițiilor optime de utilizare a acestui sistem de măsură (clasele de precizie impuse diferitelor traductoare, domeniile minime și maxime de măsurare ale traductoarelor, determinarea zonei de lucru cu precizie maximă, informații practice utile la amplasarea și execuția panoului de măsură) astfel încât determinarea debitului să fie afectată de erori minime.

Relațiile de calcul prezentate au fost implementate pe un sistem de calcul la Societatea UPSOM SA Ocna-Mureș pentru măsurarea fluxurilor energetice (abur, apă, gaz metan) din cadrul centralei termoelectrice. S-a constatat pe de o parte sporirea încrederii beneficiarilor rezultatelor măsurării în sistemul de măsură iar pe de altă parte o creștere a preciziei măsurărilor în special la variația condițiilor de măsurare (presiune, temperatură, presiune diferențială) ambele reflectate într-o gospodărire mai eficientă a resurselor energetice.

Notații

C - coeficient de descărcare;
d - diametrul orificiului elementului primar;
D - diametrul interior al conductei în amonte de elementul primar;
E - coeficientul vitezei de apropiere;
P - presiunea mediului de măsură;
Pc - presiunea critică;
Pr - presiunea redusă;
Q(Qm) - debitul;
r_{Re} - factor de corecție a rugozității;
r_o - coeficient rugozitate;
R_{eD} - numărul Reynolds calculat în funcție de diametrul conductei;
S^{Q}_{Φ} - sensibilitatea adimensională a debitului Q, în funcție de parametrul Φ;
T - temperatura mediului de măsură;
Tc - temperatura critică;
Tr - temperatura redusă;
v_1 - viteza medie axială a fluidului în secțiunea prizei de presiune amonte;
Z - factor de neidealitate;
α - coeficient de debit;
α_o - coeficient de debit pentru conducte netede;
β- raportul diametrelor (d/D);
Δp - presiune diferențială;
ε - coeficient de detentă;
Φ - parametrul în funcție de care se calculează sensibilitatea;
χ - exponent izentropic;
ν_1 - vâscozitatea cinematică a fluidului;
ρ_1 = densitatea fluidului în condițiile de lucru, în secțiunea prizei amonte.

Anexa

Diametru conductă	D = 500 [mm]
Diametru orificiu diafragmă	d = 288 [mm]
Temperatură nominală abur	T = 150 [°C]
Presiune statică nominală	P = 2,5 [bara]
Domeniu presiune diferențială	Δp = (0...3200) [mm H_2O]
Coeficient rugozitate	ro = 1[mm H_2O)

Bibliografie

1. *** STAS 7347/1-83 Determinarea debitelor fluidelor în sisteme de curgere sub presiune. Metoda micșorării locale a secțiunii de curgere. Măsurarea cu diafragme și ajutaje
2. *** Instrucțiuni pentru măsurarea și calculul debitelor de gaze, Ministerul Minelor Petrolului și Geologiei, București, 1978
3. GABRIEL, G., Măsurarea debitelor de fluide, Ed. Tehnică, 1969
4. POP, G.M. ș.a., Tabele, monograme și formule termotehnice, Ed. Tehnică, 1987
5. GEANĂ, M., VAIS, A., IONESCU, P., IVĂNNUȘ, G., Proprietățile fizice ale fluidelor. Metode de calcul, Ed. Tehnică, 1993
6. ILICEA, C., Energ IV p. 256, V p. 266, Ed. Tehnică
7. GIULEA, A., OLARIU, C., Măsurarea debitelor cu ajutorul difragmei, Ed. Tehnică, 1956
8. MATLEY, J., Practical Instrumentation and Control, II, Mc Graw-Hill New York, 1986
9. UNGUREANU, Ș., Sensibilitatea sistemelor dinamice, Ed. Tehnică, 19

Intrat în redacție: 15.04.1997

VALERIU V. JINESCU
IONEL C. POPESCU

Reactoare de foarte înaltă presiune cu componente fabricate din aliaje sinterizate de carburi de wolfram şi cobalt. II.

C.Z.: 66.023

This paper studies the way of destructing the mandrels and dies used in the synthesis cycles of the very high pressure reaction. The mandrels and dies used in the construction of these reactors are made up of WC-Co alloys. The influence the hydrostatic pressure has upon some of the WC-Co alloy physical- mechanical characteristics is presented, since under normal pressure and temperature conditions this alloy has a predominantly fragile behaviour. The results of these tests explain, to a great extent, the mandrels and dies behaviour in the very high pressure reactors, aspects already dealt with in the first part of the paper.

Tipuri de distrugere şi cauzele deteriorărilor probabile la utilizarea componentelor de la RFÎP, fabricate din carburi metalice sinterizate de tip WC-Co

Din modul de comportare a pieselor din carburi metalice sinterizate de la RFÎP , atât în faza de pretensionare, cât şi în ciclul de sinteză , pot rezulta o serie de moduri caracteristice de distrugere a matriţelor şi dornurilor .

Distrugerea prin oboseală a materialului din care sunt construite matriţele şi dornurile , apare la un număr redus de cicluri de solicitare. Ordinul de mărime al duratei de viaţă este de 10^3 -$4 \cdot 10^3$ cicluri. Se pune deci problema unui fenomen de oboseală la număr mic de cicluri (oboseală termomecanică oligociclică). Datorită nivelului ridicat al solicitărilor şi a modului de realizare a pieselor din carburi metalice sinterizate (procesul de sinterizare implică o împrăştiere destul de mare a valorilor proprietăţilor fizico-mecanice) , apare, de asemenea, o împrăştiere destul de mare a duratei de viaţă a componentelor de la RFÎP. Diagrama Wöhler prezintă o scădere redusă a nivelului de solicitare maxim, în funcţie de numărul de cicluri de solicitare . Astfel că mici variaţii ale solicitărilor aplicate sau mici modificări ale proprietăţilor mecanice (de creştere sau de scădere a rezistenţei la rupere prin solicitarea de întindere sau de compresiune) pot produce variaţii însemnate asupra duratei de viaţă [1] .

Moduri de deteriorare a matriţelor de la RFÎP

Durata de utilizare a matriţelor prezintă o mare împrăştiere a valorilor . Numărul de cicluri până la deteriorare fiind de la 1 la $4 \cdot 10^3$. Presupunând că , deteriorarea matriţei este o consecinţă a fenomenului de oboseală , împrăştierea valorilor duratei de utilizare poate fi explicată prin analiza diagramei lui Wöhler pentru aliaje de tip WC-Co [1-3]. După calculele efectuate de Zetterlund şi considerând starea de tensiuni prezentată anterior , se observă că solicitarea are loc la un nivel la care curba lui Wöhler este puţin coborâtoare. O mică schimbare în starea de tensiuni sau în rezistenţa la oboseală a matriţei poate avea o mare importanţă .

Considerând că matriţa confecţionată din WC-Co este proiectată pentru o durată de utilizare de

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Inginerie Mecanică; ing. IONEL C. POPESCU, RAMI-Fabrica de Diamante Sintetice Dacia, Bucureşti

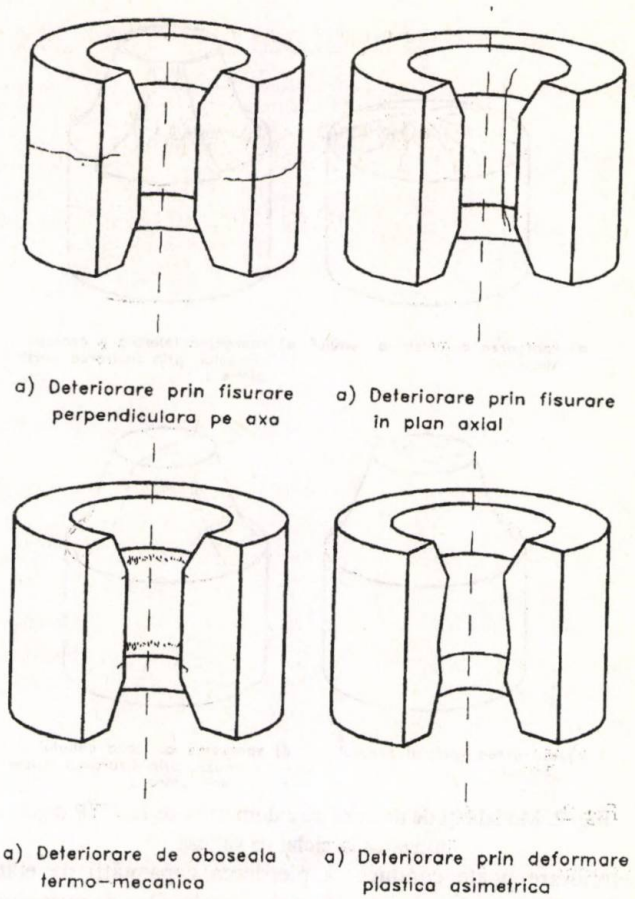


Fig. 1. Modalităţi de deteriorare a matriţelor de la RFÎP după utilizarea în ciclu de sinteză

două cicluri de sinteză , o creştere a solicitării sau o scădere a rezistenţei la oboseală cu aproximativ 2 % va conduce la o durată de utilizare de 4-5 cicluri . În mod similar , dacă se produce o scădere a solicitării sau o creştere a rezistenţei la oboseală cu aproximativ 2 % , durata de utilizare fiind de aproximativ 425 cicluri [1-3].

Între tipurile de deteriorare care apar în utilizarea matriţei , cele mai des întâlnite sunt:

a) Fisurarea perpendiculară pe axa matriţei (fig. 1.a)

Acest tip de deteriorare apare atât la operaţia de pretensionare cât şi în utilizarea matriţei în ciclul de sinteză. În timpul pretensionării, apare o forţă axială de întindere, stare de tensiuni care se accentuează la introducerea presiunii de serviciu. Valoarea acestei solicitări axiale este sub limita de rezistenţă admisibilă la întindere pentru WC-Co, dar datorită faptului că acest material este puternic fragil, orice discontinuitate de a sa poate conduce la apariţia unei fisuri;

Forţele axiale se produc datorită efectului Poisson. Acest tip de deteriorare este şi cel mai periculos, datorită posibilităţii apariţiei, în anumite condiţii, a unei evoluţii instabile care poate degenera în rupere explozivă. Fisurarea perpendiculară pe axa matriţei apare la majoritatea tipurilor de RFÎP.

b) Fisurarea în plan axial (fig.1.b)

Acest tip de fisurare apare, în general, datorită unei presiuni interne mai mari decât limita admisă , care , la rândul ei, este în directă legătură cu valoarea presiunii de prestrângere (presiunea de pe exteriorul matriţei) şi de aceea cele două valori trebuie analizate simultan. În general , acest tip de deteriorare este destul de puţin întâlnit la acest tip de RFÎP , valoarea forţei axiale care conduce la apariţia fisurării perpendiculare pe axa matriţei atingându-se înainte;

c) Deteriorarea datorită oboselii termomecanice care apare la interfaţa de materiale din capsula de sinteză (fig. 1.c)

Aceasta este confecţionată din materiale cu diferite caracteristici fizico-mecanice. În zonele de trecere de la un material la altul apar , local , forţe de forfecare care coduc la microfisuri. Prin ciclul de solicitare întindere-compresiune, care se produce la interiorul matriţei , aceste microfisuri se măresc şi se unesc, conducând la un fenomen de măcinare .

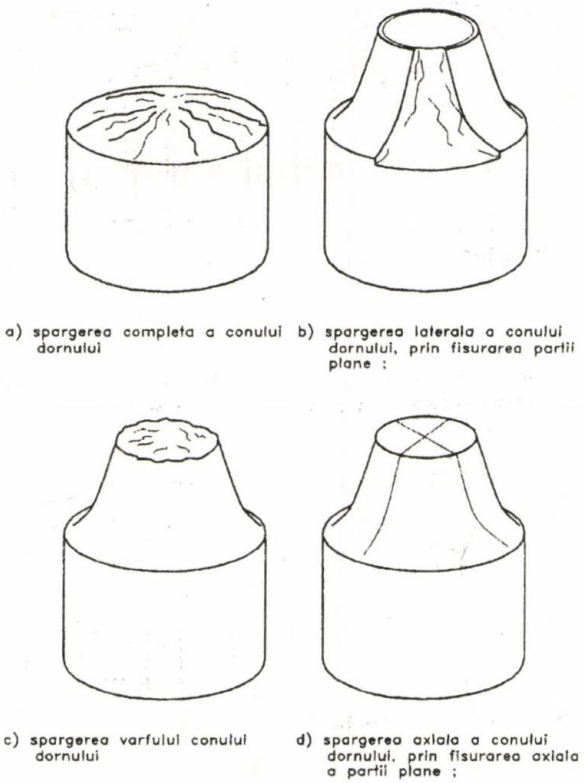


Fig. 2. Modalităţi de deteriorare a dornurilor de la RFÎP după utilizarea în ciclul de sinteză

Acest tip de deteriorare poate conduce la pierderea capacităţii de etanşare , în cazul în care fenomenul de măcinare se produce şi în zona de aşezare a garniturilor de pyrophyllite .

d) Deformaţii plastice mari (fig.1.d)

Acest tip de defecte apare dacă matriţa nu este bine sinterizată, setul de inele s-a deteriorat (s-au spart unul sau mai multe inele) sau prestrângerea matriţei nu este realizată în concordanţă cu presiunea internă.

În principiu, o astfel de matriţă nu se poate utiliza datorită faptului că, în acest caz, capsula de reacţie nu poate ocupa întreg spaţiul disponibil. Umplerea spaţiilor libere, presând capsula de reacţie prin intermediul apăsării dornurilor, conduce la o pierdere a eficienţei presării sau chiar la imposibilitatea producerii presiunii interne necesare sintezei.

Moduri de deteriorare a dornurilor de la RFÎP

Dornurile sunt supuse la o stare de solicitare de compresiune ridicată şi, de aceea, modul de suportare a acestor piese din carburi metalice sinterizate are o mare importanţă. Se pare că cea mai des întâlnită modalitate este datorită apariţiei unei deformaţii plastice locale, de compresiune , care este iniţiată de presiunea care acţionează pe suprafaţa dornurilor. La descărcare , apare în jurul acestei zone (deformate plastic permanent prin solicitarea de compresiune) o stare de solicitare de întindere, care poate conduce la apariţia fisurilor. Fisurile secundare care apar în continuare, în timpul ciclului de sinteză , se pot propaga radial şi în plan perpendicular pe această suprafaţă în partea conică a dornului (fig.2) .

În figura 2 sunt prezentate câteva tipuri de deteriorări ale dornurilor:

a) Spargerea completă a conului dornului .

Figura 2.a prezintă un mod de distrugere a întregii părţi conice a dornului, distrugere care se produce prin apariţia unor fisuri care se iniţiază în apropierea planului de rupere. Fisurile secundare se propagă apoi , în mod radial şi perpendicular pe acest plan . Partea conică se poate desprinde ca un întreg sau în bucăţi , în funcţie de modul de propagare a fisurilor secundare.

b) Spargerea laterală a conului dornului, prin fisurarea părţii plane

În figura 2.b se prezintă un dorn la care deteriorarea se produce prin desprinderea unei bucăţi din

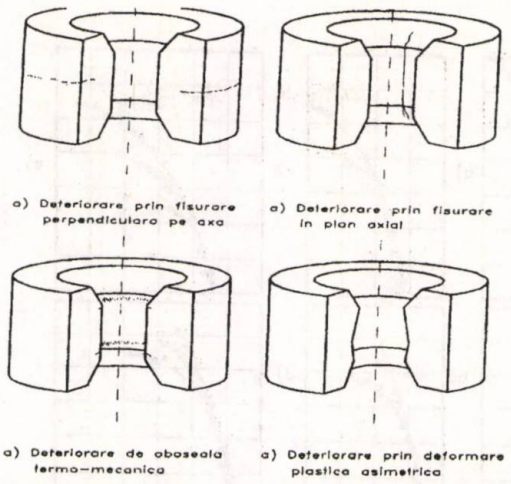


Fig. 3. Dependența tensiune--deformație specifică pentru aliaje de tip WC-Co, cu granulația diferită. Conținutul de Co 15% [21]

partea conică. Fisura inițială apare pe partea plană a conului dornului, fisură care poate fi complet circulară sau sub formă de arc. Fisura este favorizată, în principal, de o solicitare termomecanică, care prezintă o discontinuitate însemnată. Partea de capsulă de reacție, care este în contact cu suprafața plană a dornului, este formată dintr-o parte inelară din oțel de înaltă duritate și o parte centrală construită dintr-un izolator de înaltă rezistență. Dacă cele două materiale nu sunt alese corespunzător, pe suprafața plană a dornului apare o discontinuitate de solicitare termomecanică. În această zonă, solicitările produc tensiuni de forfecare în plan axial . Dornurile cu acest mod de deteriorare pot fi utilizate atâta timp cât se pot realiza condițiile de etanșare .

c) Spargerea vârfului conului dornului

Deteriorarea prezentată în figura 2.c are, în principiu, aceeași cauză ca și cea discutată la fig. 2.a, dar fisurile se inițiază la vârful dornului .

d) Spargerea axială a dornului , prin fisurarea axială a părții plane

În figura 2.d deteriorarea se produce datorită deformațiilor plastice mari care apar în centrul suprafeței plane a dornului. Fisurile, care se inițiază în această zonă , se combină cu fisurile secundare și se dezvoltă în plan axial. Se poate ca , în final ,datorită caracteristicilor fragile ale aliajului WC-Co, dornul să se despartă în două bucăți .

Tipuri de carburi metalice sinterizate utilizate în construcția RFÎP

Singurele materiale care se pot utiliza cu eficiență în construcția dornurilor și matrițelor de la RFÎP sunt carburile metalice sinterizate. Sunt, de asemenea, utilizate și oțeluri de înaltă rezistență la un număr mic de RFÎP (de exemplu la RFÎP tip " flat-belt " , la RFÎP tip " girdle ") . Carburile metalice sinterizate sunt constituite dintr-un material cristalin , dé foarte mare duritate și rezistență (de exemplu CW) și o matrice care leagă aceste cristale , matrice formată dintr-un material ductil (de exemplu Co) .

În general, se consideră că materialele din categoria carburilor metalice sinterizate sunt materiale fragile cvasi-perfecte. În realitate și la aceste materiale se pot detecta deformații plastice permanente, atât la întindere, cât și la compresiune (fig. 3) [2]. Aceste deformații permanente depind de compoziția carburilor metalice sinterizate (procentul de Co, granulația WC , modul de sinterizare etc.).

Se recomandă ca pentru dornuri, carburile metalice sinterizate să aibă un conținut de Co mai redus decât conținutul de cobalt care se utilizează la carburile metalice sinterizate din care se relizează matrițele. Această condiție este determinată de faptul că dornul este mai puternic solicitat la compresiune ; solicitarea de întindere apare doar accidental. În schimb, la matrițe solicitarea de întindere apare în timpul ciclului de sinteză și este relativ mare [1, 3] .

Un material cu o înaltă rezistență la compresiune, cu o fragilitate mare , are un risc mai mare de fisurare în centrul dornului (unde apar solicitările maxime de compresiune). Ideal ar fi realizarea unei scăderi a conținutului de cobalt de la suprafață către centrul piesei , scădere care ar conduce la o diminuare

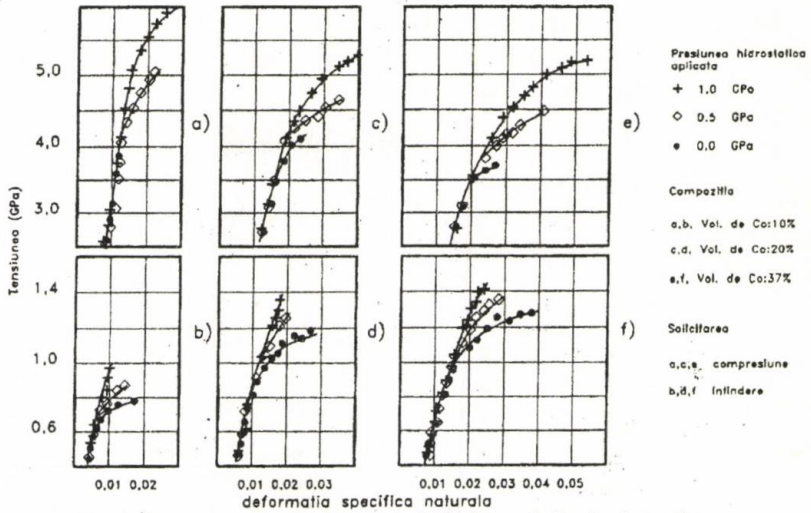


Fig. 4. Comportarea aliajelor de tip WC-Co, redată prin dependența tensiune-deformație specifică de întindere și compresiune, în funcție de presiunea hidrostatică la care are loc solicitarea [24]

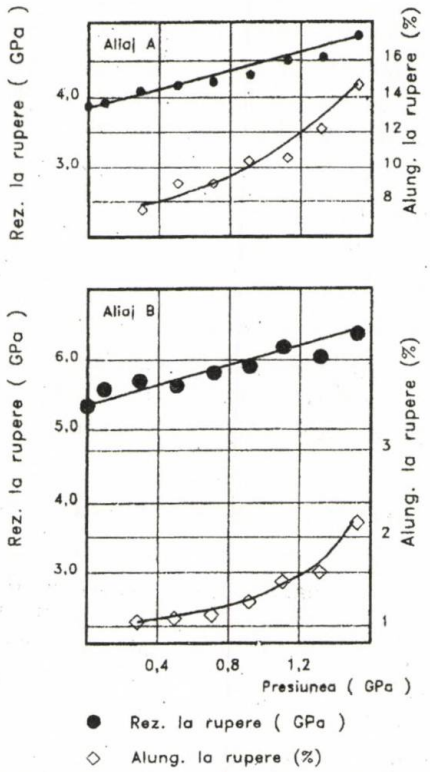


Fig. 5. Efectul presiunii hidrostatice în solicitarea de compresiune asupra rezistenței la rupere și asupra alungirii la rupere pentru două aliaje de tip WC-Co [25]

rezistenței la compresiune de la exterior către centrul dornului și totodată la o reducere a tenacității în același mod [1, 3] .

Comportarea carburilor metalice sinterizate , la condițiile de presiune și temperatură din RFÎP

CW-Co este un material care în condiții normale de mediu ambiant (presiune și temperatură) are o comportare de material cu o fragilitate înaltă. Ruperea epruvetelor de WC-Co, solicitate atât la întindere

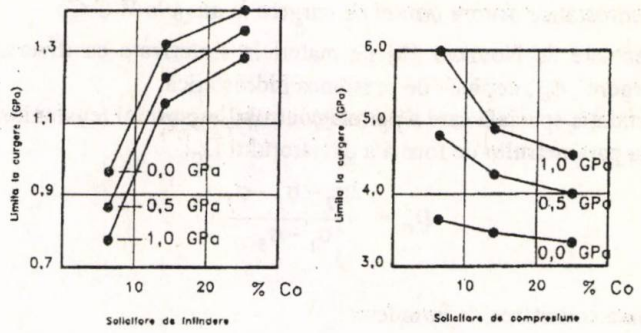


Fig. 6. Dependenta limitei de curgere a aliajelor tip WC-Co de concentratia de Co , la diferite presiuni hidrostatice / 20 /.

Fig. 6. Dependența limitei de curgere a aliajelor tip WC-Co de concentrație de Co, la diferite presiuni hidrostatice [20]

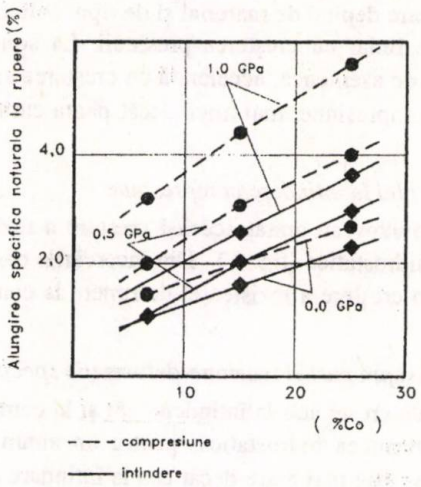


Fig. 7. Variația deformației specifice naturale la rupere, la diverse presiuni hidrostatice, în funcție de conținutul de Co [24]

cât și la compresiune, în condiții normale de mediu , se face brusc, fără a se putea pune în evidență fenomene de curgere. Totuși , prin utilizarea unor instalații de testare cu o înaltă rigiditate și cu ajutorul unor instrumente adecvate de măsurare s-a reușit să se determine , și în condițiile de mediu normale, efecte ale curgerilor plastice la carburile metalice sinterizate. Experimental s-a demonstrat că fenomenul de curgere apare întâi în mediul ductil (Co) și abia într-o stare avansată de solicitare apar și linii de deformare în cristalele dure de carbură de wolfram [4-7].

a) Influența presiunii hidrostatice asupra ductilității WC-Co

În urma testării mai multor tipuri de WC-Co s-a constatat că , în general , alungirea la rupere crește cu sporirea presiunii hidrostatice la care se realizează încercările mecanice (fig. 4). Novikov [8] a prezentat variația deformației specifice naturale la rupere la diverse presiuni hidrostatice, pentru diferite aliaje de WC-Co, testate atât la întindere cât și la compresiune. Se observă influența puternică a conținutului de material ductil (Co) din aliaj asupra alungirii naturale la rupere. Testele efectuate de Crossland [9] au arătat că , dacă în zona presiunilor hidrostatice mici aplicate se poate vorbi de o influență redusă a acestora , în zona presiunilor mai mari de 1,0 GPa alungirea la rupere crește rapid, odată cu sporirea presiunii hidrostatice (fig. 5.).

b) Influența presiunii hidrostatice asupra limitei de curgere la aliajele WC-Co

Din testele efectuate de Novikov [8] pe materiale sinterizate cu diverse concentrații de Co, a rezultat că limita de curgere , σ_c , depinde de presiunea hidrostatică.

S-a utilizat o instalație specială care a permis controlul raportului tensiunilor principale σ_1, σ_2, σ_3 , asigurându-se constanța parametrului de formă a deviatorului D_σ:

$$D_\sigma = \frac{2\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_1 - \sigma_3} \qquad (1)$$

unde:

D_σ = -1 reprezintă solicitarea de intindere;

D_σ = 1- solicitarea de compresiune.

Aceste teste au arătat influența presiunii hidrostatice asupra limitei de curgere. Creșterea presiunii ambiante , conduce la creșterea limitei de curgere la întindere și scăderea ei la compresiune.

Bridgman [10] a arătat că deformația plastică , fără rupere, poate fi foarte mult crescută cu aportul presiunii hidrostatice, indiferent de tipul de material. La presiuni hidrostatice foarte mari , rupere tip "concupă" se întâlnește și la aliajele sinterizate foarte dure de tip WC-Co. În general, aria gâtuirii epruvetei scade aproximativ liniar cu creșterea presiunii la care se produce ruperea. În domeniul deformațiilor mari se produc fenomene de ecruisare, care depind de material și de tipul solicitării. La solicitarea de întindere, deformația plastică crește aproape liniar cu creșterea presiunii. La solicitarea de compresiune simplă creșterea deformației plastice este, de asemenea, accelerată cu creșterea solicitării; panta curbei tensiune-deformație este, la solicitarea de compresiune, mai mică decât panta curbei corespunzătoare solicitării la întindere.

c) Influența presiunii asupra rezistenței la întindere/compresiune

Rezultatele obținute de Novikov au arătat aceeași creștere a rezistenței de rupere la întindere / compresiune cu mărirea presiunii hidrostatice (fig. 4) . Din încercările efectuate de Crossland și Brew, pe sinterizate de tip WC-Co, rezultă o creștere a rezistenței de rupere la compresiune cu creșterea presiunii hidrostatice (fig. 5.) [9].

d) Influența presiunii hidrostatice asupra curbei tensiune-deformație specifică reală

Deformația specifică naturală crește atât la întindere, cât și la compresiune , pentru materialele de tipul WC-Co , proporțional cu presiunea hidrostatică; pentru un anumit material, la o presiune dată, deformația specifică la compresiune este mai mare decât cea la întindere (fig. 3,4, 6,7). Efectul presiunii este cu atât mai marcant asupra deformației specifice naturale la rupere, cu cât conținutul de material ductil (Co) din structura sinterizatului WC-Co este mai mare [5 , 8].

Concluzii

Deteriorările (fisurile) apar chiar de la primele cicluri de utilizare .

Folosirea matrițelor și a dornurilor fisurate se face până la apariția unei scăderi de eficiență în realizarea condițiilor de sinteză sau nu se mai pot realiza condițiile de etanșare prin deteriorarea zonelor de acțiune a garniturilor .

Cunoașterea caracteristicilor fizico-mecanice ale materialelor utilizate în RFÎP are o importanță deosebită în proiectarea acestora. Influențele presiunii și ale temperaturii asupra acestor caracteristici se pot folosi atât la proiectarea formei componentelor RFÎP, cât și la proiectarea ciclului de sinteză (forma diagramei de presiune și de temperatură utilizate pentru a se ajunge și a se ieși din domeniul de sinteză).

Deformații plastice remanente apar chiar de la operația de pretensionare și aceste deformații cresc în mod continuu.

Din cauza caracteristicilor de fragilitate existente la aliajul WC-Co (în condiții normale de mediu) , a solicitărilor termomecanice importante și a caracteristicilor elastoplastice din zonele în care apar solicitări hidrostatice în timpul ciclului de sinteză, este destul de dificil să se impună niște criterii foarte precise de limitare a utilizării RFÎP în ciclul de sinteză . Pe de altă parte starea de pretensionare existentă , utilizarea RFÎP cu defecte (fisuri) reprezintă un mare pericol potențial pentru cazul dezvoltării explozive a defectelor.

Bibliografie

1. ZITTERLUND, B., Cemented Carbide in High Pressure Equipment , High Pressure Engineering , The Second Int. Conf. , University of Sussex , Bringhton , 8-10.06.1975 , Ed. L. Ll. D. Pugh , Anglia,p. 12
2. CHERMANT J., L., Aplication de la mécanique de la rupture a WC-Co , Fourth European Symp. For Powder Metallurgy, Grenoble , 1975
3. POPESCU, I. și GEORGEONI, P., Considerații privind realizarea pieselor din carbură metalică tip WC-Co destinate aparatului de înaltă presiune. Cercetări metalurgice , ICEM , vol. 26, 1985, p. 477
4. SLESAR, M, .Metallurgische Aspekte der Bruchzahigkeit , VI-th Int. Conf. on Powder Metallurgy , CSR, II, 1982, p. 137
5. BURBACH, J., Neue Untersuchungen uber das Plastische Verhalten und den Bruchvorgang von Hartmetallen , Tech. Mitt. Krupp., Forsch. Ber., **26, H2**, 1968, p. 1
6. POPESCU, I. și GEORGEONI, P., Comportarea sinterizatului din carbură de wolfram-cobalt în condiții de presiuni foarte înalte , comunicare la Conferința Națională " Materiale Noi", Academia Română, București , noiembrie 1991.
7. BRIDGMAN, R. W., Studies In Large Plastic Flow on Fracture , Harward University Press, 1964
8. NOVIKOV, N. V., Rezistența componentelor din aliaje dure , la aparatelor de înaltă presiune pentru sinteza materialelor superdure , Problemîi Procinosti , nr.9 , 1983, p. 58
9. CROSSLAND, B., The Effect of Pressure and Temperature on the Compresive Strength of Tungsten Carbides, Int. Plansee Sem., Reutte, Austria, 1983, p. 921
10. BRIDGMAN, R. W.,The Phisycs of High Pressure . G Bell&Sons, 1958

Intrat în redacție: 21.07. 1997

Ați uitat să vă abonați la

REVISTA DE CHIMIE ?

Nici acum nu este prea târziu !

Reînnoiți-vă abonamentele pe anul 1998 !

Scurte comunicări

STELIAN PETRESCU, IOAN MĂMĂLIGĂ, MARIA IVANICIUC

Determinarea factorului de amplificare al transferului de masă pentru procese de chemosorbție

Procesele de absorbție însoțite de reacții chimice sunt frecvent întâlnite în cadrul tehnologiilor de fabricație din industria chimică. Ca urmare, literatura de specialitate cuprinde un număr mare de lucrări care se referă la astfel de procese. O mare parte a acestor lucrări se referă la factorul de amplificare a transferului de masă [1-9].

Pentru determinarea factorului de amplificare al transferului de masă s-au stabilit relații de calcul bazate pe studii teoretice și experimentale. Studiile întreprinse au luat în considerare cazurile când reacția este rapidă sau instantanee, ireversibilă sau revesibilă de ordinul zero, unu sau doi.

În lucrarea [10] Porter studiază teoretic absorbția însoțită de reacție chimică ireversibilă de ordinul doi și stabilește o relație de calcul pentru factorul de amplificare al transferului de masă. El verifică această relație cu date experimentale pentru absorbția CO_2 în soluții de NaOH, KOH și monoetanolamină.

Menez și Sandall [11] tratează din punct de vedere teoretic și experimental absorbția CO_2 în soluții de $Na_2CO_3/NaHCO_3$. Autorii acestei lucrări determină pe cale teoretică coeficientul de transfer de masă și factorul de amplificare al transferului de masă. Utilizându-se un reactor de laborator cu film subțire se determină experimental coeficientul de transfer de masă în prezența reacției chimice din sistemul specificat și se compară rezultatele cu cele teoretice.

În această lucrare se prezintă metoda de determinare experimentală a factorului de amplificare al transferului de masă pentru un proces de chemosorbție, care se desfășoară în film subțire. Pe baza acestei metode se determină factorul de amplificare al transferului de masă la absorbția CO_2 în soluție apoasă de NaOH și se stabilește influența modulului Hatta, a numărului Reynolds (pentru filmul de lichid) și a concentrației soluției de NaOH asupra factorului de amplificare.

Metoda de determinare experimentală a factorului de amplificare al transferului de masă

Determinarea factorului de amplificare al transferului de masă se realizează cu ajutorul relației de definiție:

$$E = \frac{n^r_{A_1}}{n_{A_1}} \tag{1}$$

Dacă reacția chimică este irevesibilă de ordinul doi având ecuația:

$$\nu_1 A_{1,g} + \nu_2 A_{2,1} \rightarrow \nu'_1 A'_{2,1} + \nu'_2 A'_{2,1} \tag{2}$$

și procesul are loc într-un reactor cu film subțire, fluxul de A_1 transferat în prezența reacției chimice se poate calcula pe baza relației următoare:

$$n^r_{A_1} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \frac{M_{\nu,l}(C_{A2,i} - C_{A2,f})}{A} \tag{3}$$

Fluxul specific de masă al reactantului A_1 în absența reacției chimice este dat de ecuația:

$$n_{A_1} = k_1 (C^i_{A1} - C_{A_1}) \tag{4}$$

Prof. dr. ing. STELIAN PETRESCU, Institutul de Cercetări pentru Rafinării și Petrochimie S.A. Ploiești;
ing. IOAN MĂMĂLIGĂ și ing. MARIA IVANICIUC, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Facultatea de Chimie

La gaze cu solubilitate mică, $C_{A1} \approx 0$, iar

$$C^i_{A_1} = \frac{p^i_{A_1}}{K_H} \tag{5}$$

Coeficientul individual de transfer de masă poate fi calculat cu ecuații criteriale sau poate fi determinat pe cale experimentală.

Pentru absorbția CO_2 în apă într-o coloană cu film subțire, coeficientul individual de transfer de masă se poate determina cu ajutorul relației [12]:

$$k_1 = \left(\frac{4D_{A_1} v_{max}}{\pi \quad L}\right)^{1/2} \tag{6}$$

Partea experimentală

În scopul determinării experimentale a factorului de amplificare al transferului de masă s-a utilizat instalația care este prezentată în figura 1. Instalația experimentală este alcătuită dintr-un reactor cu film descendent (1), recipient pentru soluția de intrare (2), un rezervor pentru soluția de ieșire (3), rotametru (4) pentru măsurarea debitului de gaz, termometrele (5), (6) și suportul instalației (7).

Reactorul este format dintr-un corp cilindric vertical (1a) confecționat din plexiglas având în interior, în ax, montată o țeavă (1b) din oțel inox. La partea superioară se află un dispozitiv de generare a filmului de lichid (1c).

Instalația experimentală s-a utilizat pentru determinarea factorului de amplificare al transferului de masă pentru procesul de absorbție al CO_2 în soluție apoasă de NaOH. În acest scop în recipientul (2) s-a introdus o cantitate de soluție apoasă de hidroxid de sodiu de concentrație cunoscută. S-a acționat asupra ventilului V_1 astfel încât să se obțină un anumit debit de soluție.

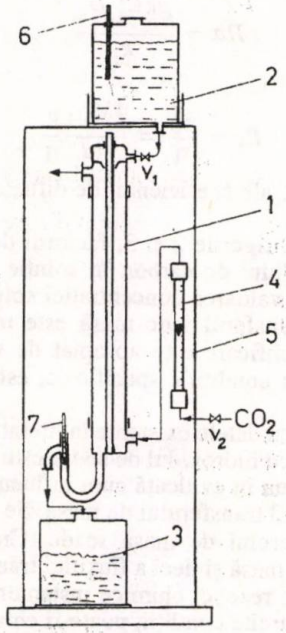


Fig. 1. Instalația experimentală. 1-reactor; 2-recipient soluție NaOH; 3-rezervor pentru soluție ieșire; 4-rotametru; 5,6-termometru; 7-suport

În timpul funcționării soluția de hidroxid curge în sens descendent sub formă de film pe partea exterioară a țevii. Dioxidul de carbon este introdus prin rotametrul (4) în reactor și circulă în contracurent cu filmul de soluție prin spațiul dintre țeavă și peretele exterior al reactorului. Debitul de CO_2 s-a reglat cu ajutorul ventilului V_2. Soluția rezultată s-a colectat în rezervorul (3).

Experimental s-a lucrat la temperatura de 298 K, presiunea atmosferică și la mai multe valori ale debitului de soluție și ale concentrației de intrare. În cursul experimentărilor s-au determinat temperaturile

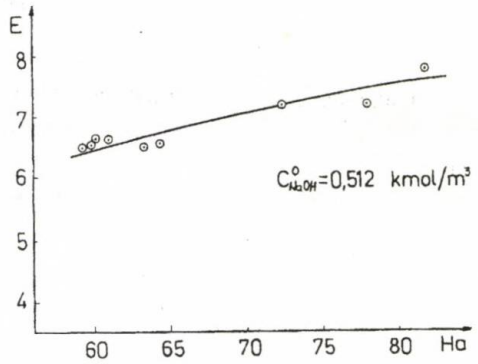


Fig. 2. Variația factorului de amplificare al transferului de masă în funcție de numărul Hatta, C_{NaOH} = 0,512 kmol/m^3

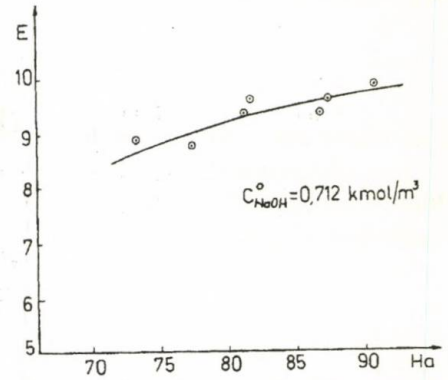


Fig. 3. Variația factorului de amplificare al transferului de masă în funcție de numărul Hatta, C_{NaOH} = 0,712 kmol/m^3

soluției de hidroxid de sodiu la intrarea și la ieșirea din reactor, debitul soluției și concentrația soluției de NaOH la ieșirea în reactor. Valorile debitului de soluție au fost cuprinse în intervalul (2-12,5).10^{-6} m^3/s. S-a lucrat cu soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 0,512 și 0,712 kmol/m^3.

Rezultate și discuții

Pe baza datelor experimentale obținute și a relațiilor (1-5) s-a determinat factorul de amplificare al transferului de masă. Rezultatele au fost prelucrate sub forma diagramelor E = f(Ha) și E = f(Re) și sunt prezentate în figurile 2-5. Numerele Hatta și Reynolds s-au calculat cu ajutorul relațiilor de definiție cunoscute:

$$Ha = \frac{\sqrt{kC_{A_2}D_{A_1}}}{k_1} \tag{7}$$

$$Re = \frac{4\Gamma}{\eta} = \frac{4M_{v,1}}{\pi d}\frac{\rho}{\eta} \tag{8}$$

Valorile constantei de viteză (k), ale coeficientul de difuzie (D_{A1}) și ale constantei lui Henry (K_H) s-au preluat din literatură [3].

După cum se poate constata din figurile 2 și 3, factorul de amplificare al transferului de masă în cazul procesului de absorbție a dioxidului de carbon în soluție apoasă de hidroxid de sodiu crește cu mărirea numărului Hatta indiferent de valoarea concentrației soluției de NaOH. Influența numărului Ha asupra factorului de amplificare al transferului de masă este mică pentru valori ale numărului Hatta cuprinse între 60-90. Factorul de amplificare este apropiat de valoarea maximă (E_∞) și, prin urmare, reacția chimică între CO_2 și NaOH, în condițiile specificate, este instantanee în raport cu transferul de masă.

Acest lucru este în concordanță cu datele existente în literatură [13,14] cara arată că pentru Ha>>E_∞ reacția chimică a dioxidului de carbon cu hidroxidul de sodiu este instantanee.

Diagramele din figurile 4 și 5 pun în evidență cum influența numărului Reynolds pentru filmul de lichid asupra factorului de amplificare al transferului de masă. Se poate constata că la creșterea numărului Re, factorul de amplificare al transferului de masă scade. Creșterea numărului Re duce la mărirea coeficientului individual de transfer de masă și deci a fluxului transferat în absența reacției chimice.

Este cunoscut faptul că în cazul reacției chimice instantanee aceasta se desfășoară pe o suprafață din filmul difuzional lichid care, în anumite condiții, poate fi chiar interfața gaz-lichid. Faptul că factorul de amplificare scade puțin cu numărul Re poate fi explicat prin aceea că reacția chimică are loc pe o suprafață foarte aproape de interfață.

În ceea ce privește influența concentrației soluției de hidroxid de sodiu la intrarea în reactor, aceasta este pusă în evidență în figurile 3-5. Conform diagramelor din figurile 3-5 rezultă că influența concentrației soluției de hidroxid de sodiu este pozitivă. Creșterea factorului de amplificare este substanțială deoarece concentrația soluției de hidroxid de sodiu duce la mărirea vitezei de reacție și deci și a fluxurilor de CO_2 transferat.

Concluzii

În această lucrare s-a prezentat metoda de determinare experimentală a factorului de amplificare al transferului de masă pentru un proces de absorbție însoțit de reacție chimică care se desfășoară în film subțire.

Utilizând metoda prezentată se determină factorul de amplificare al transferului de masă la absorbția dioxidului de carbon în soluții apoase de hidroxid de sodiu de concentrație 0,512 și 0,712 kmol/m^3

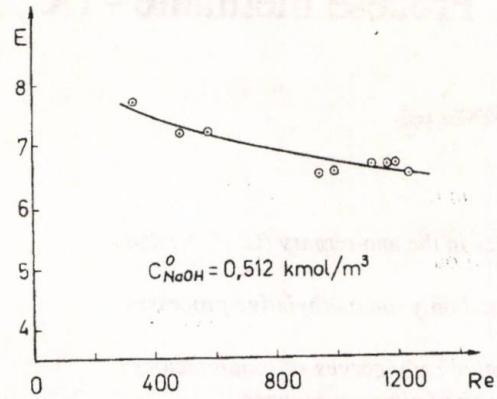


Fig. 4. Dependența E = f(Re), C_{NaOH}= 0,512 kmol/m^3

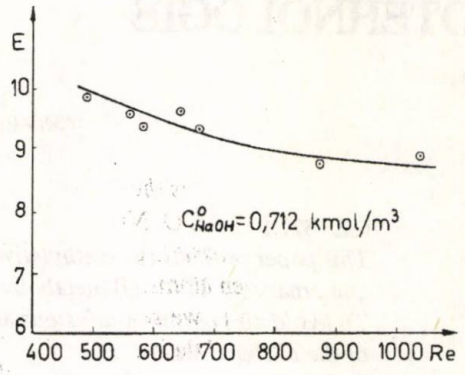


Fig. 5. Dependența E = f(Re), C_{NaOH}= 0,712 kmol/m^3

la temperatura de 298 K și presiune atmosferică.

Pe baza datelor obținute se studiază influența numărului Hatta, a numărului Reynolds (pentru filmul lichid) și a concentrației soluției de hidroxid de sodiu asupra factorului de amplificare a transferului de masă.

Rezultatele experimentale pun în evidență că reacția chimică între CO_2 și NaOH în condițiile specificate este instantanee și relevă o influență pozitivă a numărului Hatta și a concentrației soluției de NaOH și o influență negativă a numărului Reynolds asupra factorului de amplificare al transferului de masă.

Notații

A - aria interfacială gaz-lichid, m^2;
$C_{A2,i}$ - concentrația molară a reactantului A_2, din faza lichidă la intrare, kmol/m^3;
$C_{A2,f}$ - concentrația molară a reactantului A_2, din faza lichidă la ieșire, kmol/m^3;
C_{A2} - concentrația molară a reactantului A_2 din faza lichidă, kmol/m^3;
C^i_{A1} - concentrația molară a lui A_1 la interfață, kmol/m^3;
C_{A1} - concentrația molară a lui A_1 în volumul soluție, kmol/m^3;
d - diametrul exterior al țevii, m;
D_{A1} - coeficientul de difuzie al reactantului A_1 (CO_2) în fază lichidă (H_2O), m^2/s;
k - constanta vitezei de reacție, m^3/kmol s;
k_l - coeficientul individual de transfer de masă pentru A_1, m/s;
K_H - constanta lui Henry;
L - lungimea filmului, m;
$M_{v,l}$ - debitul volumetric de fază lichidă, m^3/s;
n_{A1} - fluxul specific de masă al reactantului A_1 transferat în absența reacției chimice, kmol/s;
n^f_{A1} - fluxul specific de masă al reactantului A_1 transferat în prezența reacției chimice, kmol/s;
v_{max} - viteza maximă a filmului de lichid, m/s;
ν_1, ν_2 - coeficienții stoechiometrici ai reactanților;
ρ- densitatea fazei lichide, kg/m^3;
η - vâscozitatea soluției, Pa s;
Γ - debitul masic de lichid raportat la perimetrul udat, kg/m s.

Bibliografie

1. ASTARITA, G., Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier, Amsterdam, 1967
2. MIHAIL, R. și MUNTEANU, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
3. MUNTEANU, O., WOINAROSCHI,A. și BOGZA, G., Aplicații la calculul reactoarelor chimice, Ed. Tehnică, București, 1984
4. RIAZI, M și , FAGHRI, A., A.A.I.Ch.E.J., 31, 1985, p. 1967
5. SANTIAGO, M.și FARINA, I.H., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, p. 744
6. BRUNSON, R.J. și WELLEK, R.M., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, p. 904
7. GOTTIFREDI, J.C., YERAMIAN și A.A., RONCO, J.J., Chem. Eng. Sci., 25, 1970, p. 1239
8. De COURSEY, W.J., Chem. Eng. Sci., 29, 1974, p. 1867
9. NAGY, E., Hung. Ind. Chem. J., 19, 1991, p. 237
10. PORTER, K.E., Trans. Instn. Chem. Engrs., 44, 1966, p. T 25
11. MENEZ, G.D. și SANDALL, O.C., Ind. Eg. Chem. Fundam., 13, nr. 1, 1974, p. 72
12. WASDEN, K.F. și DUKLER, A.E., A.I.Ch.E.J., 36, 9, 1990, p. 1379
13. De WAAL, K.J.A. și OKESON, J.C., Chem. Eng. Sci., 21, 1966, p. 559
14. JOOSTEN, G.E.H. și DANCKWERTS, P.V., Chem. Eng. Sci., 28, 1973, p. 453

Intrat în redacție: 24. 09. 1997

BIOTEHNOLOGIE

Procese metilante - IX

C.Z.: 577.1

This paper presents the methylative processes in the azo-ternary (C, H, N) and quaternary (C, H, O, N) metabolisms.

To avoid all possible confusions are presented only the methylative processes of the nitrogen atoms.

In this respects we selected two representative cathegoryes of biomolecules: aminoacids and their derivatives and the group of nitrogenflavones.

Are also presented the methylative processes of the NH_3 molecule as well as the methylative processes from Nicotina tabacum concerning nicotine and related compounds.

For the group of the nitrogen-flavones the role of the methylic radical is concluded to be the fixation of the g-quinolonic structure against the quinolonic one.

Desfășurarea metabolismului binar (C,H) ca și aceea a metabolismului ternar (C,H,O), care constituie atât o etapă evolutivă a primului, cât și o condiție a desfășurării acestuia, necesită manifestarea activă a metabolismului fragmentelor C_1 care, în modul cel mai comun, se manifestă sub forma foarte interesantă a metabolismului grupei $-CH_3$. Nu este întru nimic surprinzător faptul că biosistemele au pus la punct un sistem biochimic foarte performant de manevrare a acestui fragment. Ar fi extrem de interesant dacă am putea reconstitui evoluția reactivității diverșilor intermediari care generează această grupă ($-CH_3$), în raport cu diferitele tipuri de metabolism (cum ar fi metabolismul ternar al sulfului -C, H, S- sau metabolismul cuaternar al acestuia -C,H,S,O-).

Acest lucru este însă pentru moment sortit să rămână doar un deziderat. Totuși, până când acest vis frumos al cunoașterii biochimice va deveni realitate, să încercăm să aruncăm o privire asupra desfășurării proceselor metilante în cadrul metabolismului cuaternar normal (C,H,O,N) cu referire expresă la atomul caracteristic al acestui metabolism, adică la atomul de azot. În acest sens, pentru ca lucrurile să aibă o desfășurare logică, va trebui să facem precizarea că, în prealabil, ar fi necesară (cel puțin din considerații evolutive, în general) privirea problemei și sub aspectul existenței (cel puțin formale) a unui metabolism ternar al azotului (C, H, N).

Cu alte cuvinte este absolut necesară considerarea situației acestui metabolism destul de particular. Dacă sub aspectul formal, al structurii finale a compușilor un asemenea metabolism nu ridică probleme, în sensul că asemenea compuși (formați exclusiv din C,H și N) există (și încă un număr destul de mare), totuși sub aspectul genezei lor acești compuși ternari introduc în discuție problema interferenței cu metabolismul ternar fundamental (C,H,O) de la care acești compuși derivă prin procese de eliminare dintre NH_3 (sau derivații săi) și compușii oxiternari. Până în momentul de față acesta este mecanismul cunoscut al formării derivaților azo-ternari.

În această privință situația nu este întru nimic nouă, înșiși compușii binari (C,H) fiind în marea lor majoritate rezultatul metabolismului ternar (C,H,O). Ceea ce se poate admite cu oarecare probabilitate de a fi real este faptul că la începutul evoluției la limita dintre cea prebiotică și cea biotică a existat mai întâi un proces de asociere a C și H așa cum o sugerează și realitatea astronomică a sistemului nostru solar. Acestei scurte etape de chimie binară (C,H) i-a urmat însă destul de repede intervenția oxigenului care a avut rolul de activator și controlor al desfășurării metabolismului binar.

În fine, în cele din urmă oxigenul, părăsind acest rol subteran, vizibil numai în cursul proceselor de sinteză, a devenit component permanent al structurilor organice edificând un metabolism ternar propriu-zis, adică unul permanent care nu se limitează numai la etapa de sinteză și care, deci, se reflectă indirect în structura compușilor prin felul în care îi determină existența. Acest metabolism a devenit unul propriu-zis

ternar. Sunt deci lesne de înțeles motivele pentru care considerăm că acest metabolism ternar este fundamental în raport cu alte metabolisme ternare pe care le socotim derivate din el, și deci succesoare. În această categorie sunt și metabolismul azoternar (C,H,N) și sulfoternar (C,H,S) etc.

Asupra acestor chestiuni o lumină ceva mai consistentă o poate aduce studiul organismelor celor mai puțin evoluate și anume unele bacterii care, datorită potențialului informațional redus au conservat unele aspecte ale sintezei chimice originare fără să-i aducă îmbunătățirile pe care, în general, biosistemele foarte des le aduc principiilor de bază ale reactivității chimice pe care o modifică specific evoluției lor. Asemenea organisme, care nu au putut evolua până azi (altfel nu ar mai fi existat acum), nu au putut modifica patrimoniul inițial de date ale sistemului de reacție pe care ni le transmit azi chiar dacă acest lucru îmbracă uneori aspecte paradoxale cum ar fi utilizarea unor cofactori cu structuri foarte îndelung elaborate (ca de exemplu vitamina B_{12}), care oricum nu puteau exista la data apariției acestor taxoni (sau în orice caz dacă ar fi existat probabil că existau într-o formă rudimentară corespunzătoare acelei perioade a evoluției reactivității biosistemelor).

În fine, orice am afla în viitor în această chestiune rămâne ca permanentă problema diferenței pe care trebuie să o facem între compușii azoternari actuali și cei ancestrali chiar în situațiile în care ne referim strict la unul și același compus. Astfel, de exemplu, metilamina actuală deși identică în calitatea sa de compus chimic celei de la începuturile formării biosistemelor nu este același lucru. Cele două structuri materiale sunt rezultatul indiscutabil al unor procese sintetice diferite care au în comun doar acest rezultat material.

Considerații ceva mai subtile în acest sens ar fi de așteptat în condițiile în care și cunoștințele noastre ar mai face câțiva pași. Oricum pentru a pune totuși cele ce urmează în cadrul cuvenit, facem precizarea că metabolismul cuaternar fundamental (C,H,N,O) nu provine doar prin inserția NH_3 în cel ternar fundamental (C,H,O) ci și prin inserția oxigenului în metabolismul azoternar (C,H,N) cum este cazul formării azooxizilor, de exemplu (în problema nitro-, nitrozo-și hidroxilamin-derivaților situația este puțin diferită).

Pentru a da o imagine sintetică a celor spuse de noi am schematizat aceste fenomene în figura 1. În această reprezentare metabolismele sunt reprezentate prin cercuri sau elipse care cuprind elementele componente. Cele două asteriscuri marchează metabolismele cărora le sunt prezentate procesele metilante.

Având în considerație cele de mai sus vom trece la prezentarea proceselor metilante mai întâi în cadrul metabolismului azoternar și mai apoi în cadrul metabolismului cuaternar fundamental. În figura 2 sunt prezentați câțiva dintre acești compuși.

Compușii din figura 2 sunt în ordinea prezentării lor, următorii: (I)-metilamina (din Mentha aquatica și Secale cornutum); (II)-dimetilamina (din Phallus impudicus, Russulla aurata și Courbonia virgata); (III)-trimetilamina (din Secale cornutum, Chenopodium vulvare și Courbonia virgata, (IV)-trimetilamin-oxidul (produs de eliminare a azotului la mulți pești), (V)-hidroxidul de tetrametilamoniu (din Courbonia virgata); (VI)-N-metil anatabină; (VII)-N-metil-anabasină; (VIII)-nicotirină; (IX)-nicotină și (X) N-metil-pirolidina (toate cinci din Nicotina tabacum și alte specii de Nicotina); (XI)-N-metil-L-valina; (XII)-N-metil-L-izo-leucina și (XIII)-N-metil-leucina (toate trei din antibioticele polipeptidice produse de diferite specii de Fusarium); (XIV)-N-metil-Tirozină (din coaja de Andria vetusa și rădăcinile de Krameria triandra); (XV)-acidul 4-hidroxi-higric (din rădăcina de Croton gubouga); (XVI)-N-metil-triptofanul (din semințele de Abrus precatorius) și (XVII)-sarcozina (în stare liberă în lichenul Cladonia silvatica).

Considerând pentru început procesele metilative din cadrul metabolismului azoternar este necesar ca în conformitate cu modelul enunțat în figura 1 să ne concentrăm atenția asupra derivaților metilați ai moleculei de amoniac. Acest lucru se justifică nu numai din considerații de logică chimică și de simplitate a modelului ci mai ales din considerații faptice. Una dintre aceste considerații, și poate că de fapt cea mai temeinică, este aceea relevată de experiențele lui Panamperuna și ale lui Miller (referitoare la atmosfera primară a pământului) dar ea ține și de considerații astronomice (chiar ale sistemului nostru solar) care atestă pe unele planete prezența unor foarte mari cantități de amoniac. Importanța procesului metilativ al amoniacului este, am putea spune chiar, de proporții cosmice. În ceea ce privește compușii (I), (II), (III) și (V) credem că nu facem o greșeală dacă afirmăm că ei constituie o serie progresivă a unui proces metilant de forma:

$$NH_3 \longrightarrow (I) \longrightarrow (II) \longrightarrow (III) \longrightarrow (V)$$

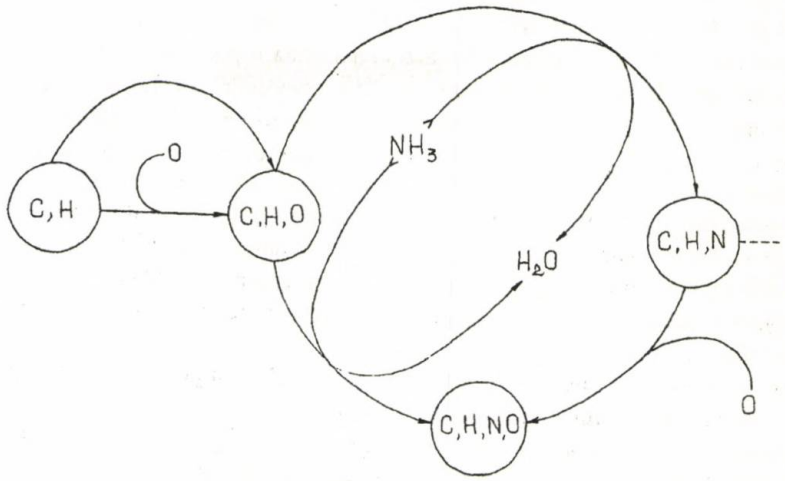


Fig. 1.

Cum în cazul compușilor (II), (III) și (V) observăm existența lor în același taxon - Courbonia virgata - concluzia că ei ar proveni unii din alții prin procese progresive de metilare nu poate să ne apară decât drept una logică. Pe linia aceluiași tip de raționament prezența compușilor (I) și (III) în același taxon Secale cornutum - pare să fie o confirmare în plus a concluziei de mai sus. Absența (până în prezent) a semnalării compusului (II) în acest biosistem nu pare să fie un impediment serios, așa cum nici problema amoniacului nu poate fi una serioasă.

Ceea ce este însă interesant este faptul că aceste procese metabolice metilante azoternare sunt foarte frecvente în Fungi și în Macromycete (deși nu lipsesc nici în organismele fototrofe) ceea ce sugerează o anumită legătură ((exprimată într-un metabolism relativ mai simplu) și structura foarte simplă a acestor compuși. Să facem totuși observația că ultimii doi compuși, adică (IV) și (V), sunt compuși care aparțin metabolismului cuaternar. Cel puțin în cazul compusului (IV), adică al trimetilamin-oxidului care este compusul caracteristic de excreție a azotului în cazul multor pești, putem conchide că acesta provine dintr-un proces oxidativ al compusului (III) astfel încât vom putea spune că ne aflăm în fața unui caz de trecere de la metabolismul azoternar la cel cuaternar prin intervenția oxidativă a atomului de oxigen (fig. 1).

Ceea ce însă dorim să fie subliniat în mod special în cazul acestui compus, care este practic cel mai simplu compus sub forma căruia se elimină azotul, este faptul că el se definește prin două trăsături structurale extrem de vizibile: a- metilarea și b - oxidarea. Semnificația acestui fapt este însă departe de a fi una particulară deoarece una dintre aceste trăsături structurale (oxidarea) se va manifesta ulterior în evoluția biosistemelor (uree, acid uric etc.).

Faptul că procesele metilante sunt implicate în acest proces de eliminare a azotului din sistemele vii este deosebit de important deoarece dovedește marea vechime a acestei mișcări centrifuge a azotului, care este cuplată cu unul dintre cele mai vechi metabolisme (adică metabolismul fragmentelor C_1, respectiv al radicalului $-CH_3$). Privind lucrurile dintr-o perspectivă absolutizantă cantitativă, am putea spune că formarea compusului (V) reprezintă maximul procesului de metilare în raport cu un atom de azot. În ceea ce privește compușii (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) putem considera că aceștia constituie exemple caracteristice de procese metilante în cadrul metabolismului azoternar.

Dacă vom observa structurile primilor patru vom constata că aceștia sunt derivați piridinici γ-substituiți (poziție, de asemenea, valorificată din plin de biosisteme în structura vitaminei PP). Radicalii substituenți sunt la rândul lor tot elemente ale metabolismului azoternar separate între ele prin gradul de nesaturare, adică de oxidare, ceea ce conduce deci la o mai veche observație asupra formării structurilor azo-ternare prin participarea oxigenului. De fapt tocmai acești radicali fac obiectul unui proces metilant. Trebuie remarcat faptul că acești radicali contractează cu radicalul piridinic o legătură carbon-carbon tocmai în poziția α. Facem cu acest prilej precizarea că mersul sintezei constă în cuplarea celor două fragmente (piridinic și celălalt) în temeiul unui anumit complementarism al densității de electroni ai pozițiilor γ (ale piridinei) și α (ale substutuenților) una dintre poziții fiind îmbogățită în timp ce poziția cealaltă este sărăcită.

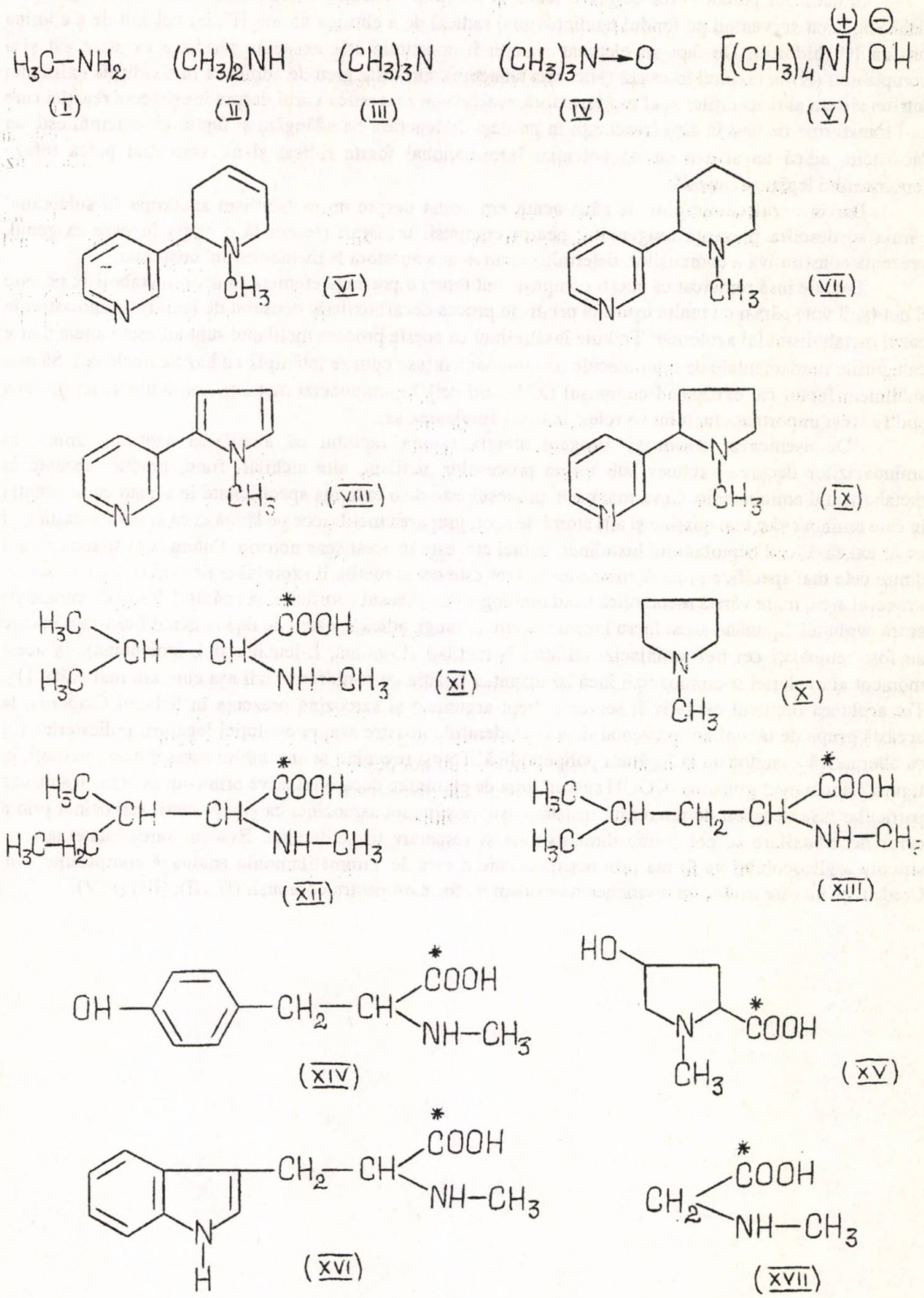

H3C—NH2
(CH3)2NH
(CH3)3N
(CH3)3N→O
[(CH3)4N]⊕ OH⊖
(I)
(II)
(III)
(IV)
(V)
(VI)
(VII)
(VIII)
(IX)
(X)
(XI)
(XII)
(XIII)
(XIV)
(XV)
(XVI)
(XVII)

Fig. 2.

În acest fel putem vorbi despre o tendință naturală de legare a celor două heterocicluri procesul dehidrogenant survenind pe fondul tendinței unui radical de a elimina un ion H^+, iar celălalt de a elimina un ion H^- (hidrură). De fapt un element concret îl constituie atât existența piridinei ca atare cât și a compusului (X) în taxonul în cauză (Nicotina tabacum). Ori, este greu de admis că în condițiile existenței într-un sistem al reactanților și al produsului de reacție s-ar mai putea vorbi despre inexistența reacției care să-i transforme pe unii în alții (reactanții în produși de reacție). Să adăugăm și faptul că sistemul este un biosistem, adică un sistem cu un potențial informațional foarte ridicat și nu vom mai putea refuza fenomenului legătură cauzală.

Dar în cazul compușilor de până acum era vorba despre un metabolism azoternar în subteranul căruia se descifra prezența oxigenului; pentru compușii următori trecem la o etapă în care oxigenul, prezență constitutivă a compușilor, determină apartenența acestora la metabolismul cuaternar.

Trebuie însă remarcat că acești compuși sunt totuși o prezență efemeră în acest metabolism pe care îl pot (și îl vor) părăsi cu multă ușurință printr-un proces decarboxilativ deosebit de facil revenind astfel în cazul metabolismului azoternar. Trebuie însă reținut că aceste procese metilante sunt adresate uneia dintre categoriile fundamentale de biomolecule: α-aminoacizii (așa cum se întâmplă cu bazele nucleice). Să mai subliniem faptul că, exceptând compusul (XV), toți ceilalți aminoacizi metilați sunt aminoacizi proteici codificați și importanța faptului va reieși în toată amploarea sa.

De asemenea, dorim să atragem atenția asupra faptului că alchilarea azotului aminic al aminoacizilor decurge exclusiv sub forma procesului metilant, alte alchilări fiind, practic, absente în metabolismul aminoacidic. Ceva mai mult, procesul este de o extremă specificitate în sensul că în situația în care aminoacidul mai conține și alți atomi de azot, gruparea metil trece pe lângă ei ca și cum aceasta nici nu ar exista. Cazul triptofanului histidinei, lizinei etc. este în acest sens notoriu. Putem deci spune că unul dintre cele mai specifice procese metilante la azot este cel al metilării azotului aminic al α aminoacizilor. Procesul are o mare vârstă metabolică fiind omologat de procesul codificării și apărând destul de curând pe scara evoluției. Spunând acest lucru facem referire la fungi, adică în cazul de față la genul Fusarium în care au fost semnalați cei trei aminiacizi alifatici N-metilați (L-valina, L-leucina și L-izoleucina). În acest moment al evoluției α-aminoacizii încă își disputau poziția cu α-hidroxiacizii așa cum am mai arătat [1]. Tot aceluiași moment evolutiv îi servește drept argument și sarcozina prezența în lichenii Cladonia, la această grupă de taxoni am prezentat deja considerațiile noastre asupra evoluției legăturii poliesterice [2] ca alternativă abandonată la legătura polipeptidică. Totuși revenind la ansamblul acestor acizi metilați, în figura 2 am marcat gruparea -COOH susceptibilă de eliminare decarboxilativă printr-un asterisc. Ca un caz particular însă deosebit de interesant insistăm asupra situației sarcozinei ca și a N-metil sarcozinei prin a căror decarboxilare se pot forma dimetilamina și respectiv trimetilamina. Evident sarea cuaternară de amoniu a glicocolului va forma prin decarboxilare o sare de tetrametilamoniu analoagă compusului (V). Credem că nu este exclus un asemenea mecanism de formare pentru compușii (I), (II), (III) și (V).

(urmare în Revista de Chimie nr. 2 / 1998)

Documentare

CHIMIE FARMACEUTICĂ

Stabilizarea cu etilenoxid: parametrii de eficienţă şi cunoştinţe actuale. Evoluţia ştiinţelor medicale şi farmaceutice a condus la diferite schimbări tehnice şi ştiinţifice. Una dintre acestea se referă la sterilizarea materialelor termosensibile, în care sterilizarea cu etilenoxid este un proces universal. Etilenoxidul acţionează printr-un mecanism de alchilare şi eficacitatea sa depinde de unii parametri, care includ atât materialul supus sterilizării, cât şi condiţiile procesului. Restricţia, în ceea ce priveşte toxicitatea acestui sterilizant, a condus la căutarea condiţiilor adecvate, cu scopul protecţiei operatorilor. Astfel, contestările ecologilor au condus la studierea şi adoptarea măsurilor, conform standardele internaţionale.

TEREZINHA DE JESUS ANDREOLI PINTO., Rev. Farm. Bioquim. Univ. S. Paulo, 33, supl. 1, 1997, p. 7,

C.C.-A.

PROTECŢIA MEDIULUI

Caracterizarea cocsului format la piroliza polietilenei. Conversia termochimică a deşeurilor pentru obţinerea energiei este o cale promiţătoare pentru recuperarea acesteia şi, totodată, a reducerii cantităţii de deşeuri. Prin gazeificarea deşeurilor în treapta de piroliză se formează trei fracţiuni: o fracţiune gazoasă, o fracţiune care condensează, gudronul şi o fracţiune solidă, cocsul. S-au cercetat caracteristicile şi reactivitatea cocsului format de la piroliza polietilenei. S-a folosit un reactor în pat fix la scară de laborator , în care s-a măsurat piroliza la temperaturi diferite. Morfologia cocsului colectat s-a analizat prin microscopie cu scanare de electroni. Reactivitatea probelor de cocs s-a studiat prin analiză termogravimetrică în oxigen şi dioxid de carbon. S-au estimat parametrii cinetici şi ordinul de reacţie, comparativ cu datele din literatură, legate de presiunea parţială.

COZZANI, V., Ind. Eng. Chem. Res., **36**, nr. 12, 1997, p. 5090

C.C.-A.

CATALIZĂ

Studiile cinetice şi reacţia ingineriei reformării metanului peste un catalizator de $Ni/La/Al_2O_3$. Studiile cinetice ale reformării metanului cu CO_2 pe un catalizator cu activitate mare $Ni/La/\alpha\text{-}Al_2O_3$ s-au efectuat într-un microreactor atmosferic în pat fix. Temperatura de reacţie a variat între 700 şi 900°C, în timp ce presiunea CO_2 şi CH_4 a fost de la 16 la 40 kPa. Prin măsurarea acestor parametri cinetici s-a determinat energia de activare în valoare de 90 kJ/mol. Viteza de reformare a CO_2 s-a descris prin aplicarea unei ecuaţii de viteză Langmuir-Hinshelwood. Amplificarea cineticilor s-a interpretat cu un model în două faze ale patului fluid. Predicţiile pentru un reactor cu barbotor, care lucrează cu o alimentare nediluată (CH_4:CO_2=1:1) la 800°C au arătat că, pentru ridicarea la scară industrială, timpii de contact lungi sunt necesari pentru realizarea echilibrului termodinamic (X_{CH4}=88,2%, X_{CO2} = 93,6%). Performanţa reactorului a fost puternic influenţată de schimbarea interfeţei de gaz; cele mai bune randamente spaţiu-timp s-au obţinut cu particule mici (dp=80 μm).

OLSBYE, U., WURZEL. T. şi MLECZKO, 1, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, nr. 12, 1997, p. 5180

C.C.-A.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza compuşilor organometalici de înaltă puritate pentru obţinerea de materiale semiconductive. S-au testat şi selectat metodele de sinteză ale compuşilor organometalici pentru obţinerea de material puratronic (6N) din punctul de vedere al factorului de ridicare la scară. Pentru obţinerea unor astfel de compuşi s-a propus purificarea prin descompunere a sărurilor complexe la temperaturi înalte sau prin transport în vid. S-a determinat transportul compuşilor cu conţinut de oxigen la camera de reacţie, care este nocivă pentru procesul epitaxial şi s-a efectuat separarea acestora din compuşii organometalici prin cristalizare.

STAROWIEYSKI, K B., Przemyst Chemiczny, ,**76**, nr. 12, 1997, p. 521

C.C.-A.

ELECTROCHIMIE

Un studiu electrochimic al efectelor electrolitului în degradarea filmului de vopsea. Mecanismul prin care un strat de polimer protejează un substrat metalic împotriva coroziunii este foarte interesant. În general, se acceptă că un polimer organic reduce coroziunea unui substrat de metal introdus într-un electrolit în două moduri. În primul caz, stratul de acoperire organic acționează ca o membrană pentru oxigen, apă și ioni; absorbția și transportul sarcinilor (ionilor) și ale speciilor fără sarcină (apă, oxigen) au efect asupra reacției corosive a sistemului polimer / metal. Părerea generală este că atât cantitatea de apă cât și gradul de difuzie ale oxigenului nu se pot considera ca factori de control al gradului în care mișcarea ionilor, ce traversează filmul, este viteza determinantă a treptei. În cel de-al doilea caz, acoperirile organice pot conține pigmenți cu rol inhibitiv sau inhibitori de coroziune, care pot modifica reacția catodică a coroziunii metalului. O evaluare mai bună și o înțelegere a procesului de coroziune ale substratului metalic sub filmul organic pot fi prevăzute prin tehnici electrochimice. În lucrare s-au utilizat măsurători electrochimice (curbe de rezistență, capacitate și polarizare) pentru studiul permeației soluției clorurii de sodiu, care trece prin acoperiri de filme subțiri.

RADOVICI, O., DROB, P., POPA, M.V., VASILESCU, E., MIRZA-ROȘCA, I., ȘERBAN, R. și ANGHEL, M., Pitture i Vernici, **73**, nr. 18, 1997, p. 47

C.C.-A.

INDUSTRIE / CHIMIE ALIMENTARĂ

Lecitina-chimia și proprietățile ei tehnologice. Aplicațiile industriale ale lecitinei. Lecitina se numără printre cei mai importanți agenți activi de suprafață utilizați în industria alimentară. Ea contribuie la formarea și stabilizarea emulsiilor de margarină; îmbunătățește proprietățile ciocolatei topite; ameliorant la fabricarea pâinii și a pastelor făinoase, contribuie la păstrarea în stare proaspătă a acestora.

ÖTLES, S., OLAF, SZAPAN, Kozmetika, **46**, nr. 4, 1997, p. 145

C.C.-A.

INGINERIE CHIMICĂ

Proces pentru modelarea compușilor metaloorganici în faza de vaporori epitaxă. Articolul tratează despre modelarea matematică a compușilor metaloorganici în faza de vapori epitaxă, o treaptă în obținerea semiconductorilor, compuși din grupele III-V, care servesc ca bază pentru fabricarea componentelor electronice și optoelectronice. Modelul pentru obținerea acestui proces se bazează pe descrierea matematică a curgerii gazului printr-un reactor utilizat special pentru acest scop, cuplat cu transferul de masă și de căldură, incluzând difuzia multicomponentă, difuzia termică și reacțiile omogene și eterogene. S-au considerat unele similitudini pentru descrierea transportului de masă multicomponent, de modelare a transferului de căldură în termeni de radiație termică și de procese actuale de creștere a suprafeței semiconductoare. Modelul de proces se aplică pentru modelarea matematică a compușilor metaloorganici într-un reactor industrial multistrat și rezultatele calculate s-au validat cu ajutorul rezultatelor experimentale.

DAUELSBERG, M., DURST, F., KADINSKI, L. și MAKAROV, Y., Chemie Ingenieur Technik, **69**, nr. 7, 1997, p. 923

C.C.-A..

BIOCHIMIE

Protein-fosfatazele: structură și implicații. Protein-fosfatazele sunt enzime de transducție al unui semnal, care defosforilează proteinele intracelulare având reziduu serina, treonina sau terosina fosforilată. Articolul, se referă la structurile membrilor familiei de proteină-tirozină-fosfataze și familiei de proteină-serină / treonină-fosfataze, care au fost determinate recent. În fiecare din aceste familii, structurile distincte și caracteristice le conferă diferite mecanisme enzimatice pentru a cataliza reacțiile de defosforilare. De asemenea, în interiorul fiecărei familii există o similitudine remarcabilă între conformarea centrului activ și mecanismul catalitic cu toate că, în unele cazuri, există puțin sau deloc omologia secvențelor acizilor amidați. Structurile cristaline permit, totodată, înțelegerea specificității substratului, a inhibiției de către substanțe care au o pertinență fiziologică și o reglare a protein-fosfatazei.

ZONGCHAO, JIA., Biochem. Cell. Biol., **75**, nr. 1, 1997, p. 17

C.C.-A.

INDEX ALFABETIC DE SUBIECTE PE ANUL 1997

A

Acidul cinamic şi derivaţii săi. Aplicaţii, **8**, 671
Adsorbţia unor derivaţi de anilină din soluţii apoase pe diferite tipuri de cărbune activ, **4**, 291
Analiza conţinutului de microelemente în mediul marin prin spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES), **2**, 152
Analiza exergetică a unei platforme industriale, **8**, 713
Aspecte privind curgerea gaz-lichid în dispozitive gaz-lift II. Modelarea fracţiei de gaz în straturi "stagnante" gaz-lichid în tuburi scurte, **7**, 642
Aspecte ecologice şi analitice ale poluării atmosferei cu plumb, **5**, 468
Aspecte experimentale privind extracţia solid-lichid a uleiului de cătină, **7**, 612
Antioxidanţi peroxidolitici. I. Sinteza complecşilor 2-mercaptobenztiazolului cu Co, Cd, Cu, Ni şi a unor aducţi aminici, **3**, 192
Aspecte tehnologice ale protecţiei mediului. II. Tehnologii nepoluante, **7**, 573

B

Biocataliza în medii neapoase-fundamentare teoretică şi practivă. IV. Proprietăţile structurale şi catalitice ale enzimelor în medii neapoase, **7**, 581

C

Caracterizarea catalizatorilor oxidici bimetalici utilizaţi în reacţia de oxidare totală a benzenului II.
Catalizatori oxidici de tip Cu-Cr suportaţi pe alumină şi alumosilice, **9**, 802
Caracterizarea bioxidului de mangan prin voltametrie ciclică, **5**, 457
Caracterizarea unor heteropolianioni complecşi conţinând heteropoliwolframatul criptat $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ ca ligand, **6**, 498
Caracterizarea unor heteropolianioni complecşi conţinând heteropoliwolframatului criptat $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ ca ligand, **9**, 780
Caracterizarea pulberii de dietilaminoetilceluloză utilizată în cromatografia pe strat subţire, **2**, 154
Cercetări privind identificarea de noi materiale cu proprietăţi absorbante pentru îndepărtarea avansată a ionului cupric din soluţii diluate, **4**, 316
Coloranţi azoici derivaţi ai I-(2'benzitiazolil)-3 metil-5-pirazolonă, **10-11**, 867
Combinaţii complexe ale Ni (II) cu amide, **8**, 702
Combinaţii complexe polinucleare formate de anionul trioxalatocromat (III) cu ioni metalici d^{10}, **4**, 306
Combinaţii complexe ale Ni (II), Co (II) şi Cu (II) cu 4-metoxibenzaldehidsemicarbazonă şi 4-metoxibenzaldehidtiosemicarbazonă, **4**, 300
Combinaţii complexe ale Fe (II), Fe (III), Co (II), Co (III) cu derivaţi ai arilidelor acidului 2-hidroxi-3-naftoic, **1**, 26
Comportarea fotoelectrochimică a electrodului de Ni modificat cu amestec de metaloporfirine, 1, **40**
Compoziţia filmelor de PbS depuse chimic, **10-11**, 872
Condensarea 1,6 bis-fenilalcondionelor cu furfurol, **9**, 800
Contribuţii la stabilirea bilanţului de materiale şi energetic pentru procesul de nichelare electrochimică cu convecţie ultrasonoră, **6**, 521
Controlul calităţii nonilfenolului şi p-cumilfenolului prin gaz cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă (GC-SM), **6**, 548
Controlul operării optime în instalaţiile de reconcentrare a D_2O, **9**, 765
Coroziunea unor oţeluri inoxidabile în acid acetic, **4**, 345
Coroziunea titanului şi a unor aliaje neconvenţionale de titan în soluţie Ringer.
I. Evaluări din teste de scurtă durată, **9**, 831
Consideraţii privind calculul gradului de umplere a recipientelor cu gaze lichefiate, **5**, 438
Consideraţii asupra procesului de sinteză a tetraarilporfirinelor, **12**, 923

D

Depoluarea electrochimică a apelor reziduale cu încărcătură de ioni Cr (IV), **9**, 814
Derivați funcționali de la V-formilprotocatehaldehidă-sinteză și activitate antimicrobiană, **5**, 388
Determinarea acidului tereftalic din bis (2 hidroxietil) tereftalat, **1**, 68
Determinarea coeficienților de activitate ai unor compuși organici cu oxigen și ai n-alcanilor C_6-C_9 prin cromatografie de repartiție gaz-lichid, **6**, 555
Determinarea coeficienților de transfer de masă ai penicilinei G în procesul de scindare enzimatică la acid 6-aminopenicilanic, 10-11, 863
Determinarea conținutului unor microelemente din fibrele de lână de-a lungul procesului tehnologic, **5**, 464
Determinarea conținutului unor microelemente din fibrele de lână turcească de tip merinos de-a lungul procesului tehnologic, **7**, 652
Determinarea etanolului folosind analiza prin injectare în flux cu detecție chemiluminescentă, **8**, 726
Determinarea factorului de accelerare în soluții activate de carbonat de potasiu, **10-11**, 856
Determinarea unor microelemente din fibrele de lână prin spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES), **3**, 232
Determinarea potențiometrică a plumbului din vinuri, **12**, 965
Distilarea izotopică a deuteriului dintr-un amestec binar, **5**, 407
Dimensionarea utilajelor de separare cu membrane. Permeație de gaze la presiune variabilă, **5**, 399
Dimensionarea utilajelor de separare cu membrane. Permeație de gaze la presiune constantă, **8**, 707

E

Electroni redox din metale mai puțin nobile, **7**, 647
Electrod de carbon vitros modificat cu alizarin complexonat de Fe(III) pentru electroreducera H_2O_2, **10-11**, 901
Estimarea curbelor de distilare STAS a amestecurilor de benzine, **2**, 116
Estimarea potențialelor mixte de electrod ale superaliajelor pe baza compoziției lor chimice, **2**, 136
Eterul metilic-propulsor și combustibil nepoluant, **2**, 99
Experimentări privind obținerea telururii de plumb de uz optic, **10-11**, 884

F

Filme de PbS depuse chimic pe suport de sticlă. Proprietăți optice, **8**, 696
Fluorotenside pe bază de săruri cuaternare de amoniu, **9**, 792
Folosirea cromatografiei de gaze cuplată cu spectrometria de masă pentru controlul calității produșilor obținuți la hidrocracarea catalitică a deșeurilor de polietilenă, **10-11**, 892

G

Gemini-o nouă generație de surfactanți, **8**, 684

H

Hidrodinamica sistemelor trifazice în coloane cu barbotare, **3**, 213

I

Interacțiuni de cuplaj și reguli de selecție morforeologice în compozite binare solide cu comportare vâscoelastică liniară. III. Cuplaj Nielsen, **2**, 111
Interacțiuni de cuplaj și reguli de selecție morforeologice cu compozite binare solide cu comportare vâscoelastică liniară. IV. Cuplaje compozite, **9**, 773

Intervale de încredere ale rezultatelor în cazul determinării simultane spectrofotometrice a mai multor componenți în amestec, **12**, 959
Influența alierii asupra comportării anodice a nichelului și superaliajelor cu baza nichel, **1**, 45
Influența inhibitorilor în procesul de oxidare a n-alcanilor, **1**, 21
Influența temperaturii asupra comportării sulfatului de cadmiu ca inhibitor al coroziunii aluminiului în medii acide, **3**, 246
Inginerie chimică aplicată în industria alimentară. Fabricarea dextrozei monohidrat, **2**, 142
Instalație experimentală pentru separarea izotopilor oxigenului prin distilarea oxidului de azot la temperaturi gazoase, **4**, 335

M

Mecanism pentru conducția electronică în soluții de electroliți, **7**, 600
Modelarea procesului de obținere a acetilditiocarbazinatului de potasiu, **1**, 15

N

Numărul de schimbătoare de căldură în sistemele de încălzire și răcire din instalațiile termologice, **5**, 431

O

Obținerea și caracterizarea silicagelului R modificat chimic. IV. Silicagel R n-octadecil, **1**, 33
O metodă de dimensionare a hidrocicloanelor, **7**, 634
Operații cu privire la optimizarea constructivă a reactoarelor pentru realizarea suspensiilor, **5**, 448
Optimizarea unui sistem de eluent ternar, pentru separarea unor compuși din clasa uleiurilor volatile prin cromatografie pe strat subțire, **4**, 340
Oxidarea și hidrurarea aliajului Zr-2,5% Nb cuplat galvanic cu oțel inox 403m cromat electrolitic, **12**, 952
Oxidarea metanolului la formaldehidă pe catalizatori oxidici de Mo-Fe.I. Modelul matematic de bilanț de masă, **4**, 284
Oxidarea metanolului la formaldehidă pe catalizatori oxidici de Mo-Fe. II. Modelarea matematică și analiza procesului, **7**, 617

P

Polioxometalați cu activitate biologică, **2**, 129
Posibilități de reducere a ireversibilității proceselor de lucru ale instalațiilor criogenice, **9**, 757
Posibilități de valorificare superioară a izobutiraldehidei prin reacția de autocondensare, **3**, 179
Preocupări și perspective în evaluarea și analiza riscului industrial, **12**, 976
Procese metilante **III - VIII**, 370, 474, 560, 657, 738, 838, 910, 992
Program de calcul pentru ecuații QSAR, **8**, 676
Puterea necesară amestecării în recipiente sferice, **12**, 969

R

Reactoare de foarte înaltă presiune cu componente fabricate din aliaje sinterizate de carburi de wolfram și cobalt I, **12**, 981
Reacție necatalitică a acidului salicilic cu carbonatul de etilenă, **3**, 252
Reacții de substituție nucleofilă aromatică în solvenți aprotici dipolari. II. Reactivitatea p-nitrohalogenobenzenilor în reacția cu fenoxid de potasiu în dimetilformamidă, **1**, 9
Reacții de substituție nucleofilă aromatică în solvenți aprotici dipolari. III. Calculul reactivității fenoxizilor de potasiu m-și p-disubstituiți în reacția cu p-nitroclorobenzen în dimetilformamidă, **3**, 198
Realizarea suspensiilor în recipiente sferice cu dispozitive de amestecare, **1**, 53

Recuperarea Ag sub formă pulverulentă din soluții cianurice, **1**, 58
Reducerea electrocatalitică a oxigenului pe electrozi de nichel modificați chimic cu Ni-tetrafenilporfirină, **10-11**, 897
Reformarea metanolului cu vapori de apă. I. Studiu termodinamic, **9**, 785
Regresie fuzzy. I. Cazul heteroscedastic, **8**, 732
Regresie fuzzy. II. Cazul punctelor extreme (outliers), **10-11**, 888
Regimurile tranzitorii și legile lor, **4**, 269
Rolul și influența hidrazinei în descompunerea termică a oxalato-hidrazinatului de nichel, **6**, 494

S

Separarea prin ultrafiltrare a acizilor humici, **6**, 532
Sinteza monoalchilamidelor din acizi grași, **12**, 938
Sinteza pinacolului prin cuplarea reductivă a acetonei, **6**, 489
Sinteza precursorului hidroxilapatitic prin metoda sol-gel și optimizarea condițiilor de sinterizare a hidroxilapatitei, **6**, 504
Sistem automat evoluat pentru cuptoarele tubulare din instalația de distilare atmosferică și în vid a țițeiului. I. Modelarea matematică a combustiei și transferului chimic, **4**, 357
Sisteme electrochimice izoterme obținute prin cuplarea în serie în circuit închis a unor interfețe dintre două soluții electrolitice nemiscibile. I. Energetica interfeței dintre două soluții electrolitice nemiscibile în circuit deschis, **10-11**, 878
Sinteze de azometine de la 5-formilprotocatehaldehida, **2**, 107
Stabilirea condițiilor optime de determinare a U (VI) cu Arsenazo III, **7**, 655
Stabilirea unui electrolit de cromare pe bază de săruri de crom cu ajutorul unui program de experimentare factorial, **2**, 158
Stocarea energiei solare în sisteme de răcire vapori de apă-zeolit, **7**, 595
Structura și reactivitatea nitrililor. Căldura de combustie și de formare a unor alchiliden și cicloalchilidenfenilacetonitrili, **2**, 121
Studiul acțiunii fungicide a unor extracte vegetale ce provin din specii de arbori indigeni și exotici, asupra ciupercilor care degradează lemnul. I. Separarea și identificarea unor substanțe chimice izolate din extracte vegetale, **12**, 930
Studiul cantitativ al complexării iodului cu alcoolul etilic și acetatul de etil, **12**, 947
Studiul comparativ al complecșilor Ni(II) și Mn(II) cu o-hidroxibenzofenone substituite prin metode extractiv polarografice și extractiv fotometrice, **5**, 395
Studiul cinetic al procesului de desulfurare a gazelor cu oxid de calciu, **4**, 321
Studiul influenței unor mercaptoderivați asupra galvanizării lucioase prin utilizarea celulei Hull, **3**, 204
Studii asupra procesului de obținere a azotatului de amoniu de calitate superioară, **3**, 208
Studiul proceselor de electrod la oxidarea pe platină și pe grafit a monooctiladipatului, **4**, 310
Studiul realizării unui contact metalic pe un electrod ceramic pe bază de SnO_2, **8**, 691
Studiul sorbției elementelor Sc(III), Y(III) și La(III) cu ajutorul unei rășini cu proprietăți complexante, **1**, 63
Studiul utilizatorilor de informații și documente: nevoi și comportament, **1**, 71
Suprapunerea efectelor solicitărilor electrice și mecanice, **5**, 452

T

Tipuri de coroziune specifice generatorului de abur, **10-11**, 905
Turația necesară realizării suspensiilor în recipiente sferice pline, prevăzute cu șicane radiale, **4**, 352

U

Uleiuri volatile obținute din noi hibrizi ai genului Mentha, **7**, 587
Ultrasunetele, o altă formă de energie ca promotor al reacțiilor chimice. I. Sonochimia, **5**, 383
Unele aplicații ale principiului energiei critice în chimie și mecanochimie, **1**, 5
Unele aspecte privind coroziunea sistemului: apă de răcire/alamă/aluminiu/hidrogen, 8, 721
Universalitatea științei, **9**, 753
Uscarea prin atomizare a PVC emulsie, **7**, 621
Utilizarea mediilor de plasmă în prelucrarea chimică a materialelor textile cu conținut de fibre poliesterice românești, **2**, 124
Utilizarea moleculelor model în studiul legăturilor de hidrogen. III. Polimeri aditivați cu agenți de alunecare, **10-11**, 851
Utilizarea unor specii heteropolianionice complexe generate de criptați anorganici $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ și $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ în separarea unor cationi, **12**, 943

V

Validarea funcției de calibrare lineară în cromatografia pe strat subțire folosind analiza variantei, **3**, 239
Valorificarea catalizatorilor uzați cu conținut de nichel din industria amoniacului. 2. Posibilități de obținere a sărurilor de nichel de uz galvanotehnic, **6**, 512
Valorificarea catalizatorului uzat de la sinteza amoniacului, **9**, 808
Valorificarea potențialului termoenergetic al unor deșeuri industriale prin ardere în strat fluidizat circulant, **6**, 540
Valorificarea uraniului din soluție fosfonitrilică, **4**, 327
Voltametrie stripping și potențiometrie cu electrozi zolit-modificați, **3**, 235

Z

Zeoliți de tip NaA cu conținut redus de fier pentru condiționarea detergenților, **8**, 693
Zincarea electrolitică a pieselor și reperelor obținute din pulberi sinterizate, **9**, 820

RUBRICI PERMANENTE PE ANUL 1997

Anunțuri: 25, 141, 191, 251, 568, 615, 725, 749, 772, 799, 819, 855, 883, 887, 904, 936, 942
Biotehnologie: 78, 165
Brevete: 611, 651, 690
Cronici: 52, 57, 87, 580, 991
Documentare: 746, 845, 916, 996
Recenzii: 245

INDEX ALFABETIC DE AUTORI PE ANUL 1997

A

Alexandroaei, M., **7**, 595; **8**, 693
Andrei, C., **6**, 548; **10-11**, 892
Anger, I., **4**, 316
Apostol, D., **2**,116
Apostolescu, M., **8**, 721; **12**, 965
Apostolescu, N., **8**, 721
Arsene, M-L., **7**, 581
Asaftei, S., **6**, 512
Avram, I., **12**, 938
Avram, R., **1**, 21
Avramescu, A., **12**, 965
Axente, D., **4**, 335

B

Badea, M., **8**, 726
Balasanian, I., **9**, 808
Bădescu, V., **6**, 548
Băniceru, M., **6**, 555
Bâlbă, D., **3**, 235
Bâlbâie, E., **3**, 192
Bârsan, M., **2**, 107
Bârsănescu, A., **5**, 457
Beizadea, G., **3**, 246
Beldie, C., **2**, 158
Bestiuc, I., **3**, 252
Beşliu, A.M., **6**, 532
Bidian, C., **4**, 335
Birghilă, S., **2**, 152
Bonciocat, N., **10-11**, 878
Borcea, A., **2**, 158
Botar, A., **2**, 129; **12**, 943
Brie, M., **1**, 33
Burtică, G., **3**, 208
Bunuş, F., 4, 327
Butnaru, F., **1**, 68
Butnaru, R., **2**, 124

C

Capotă, P., **3**, 232
Caşcaval, C., **10-11**, 863
Caşcaval, D., **10-11**, 863
Călin, G.C., **9**, 800
Călinescu, I., **1**, 21; **12**, 938
Călinescu, M., **1**, 26; **4**, 300
Ceauşescu, D., **12**, 259
Cenan, Al., **2**, 154
Cheang-Ming, Hu, **9**, 792
Chiriac, A., **12**, 959
Chiriac, G., 6, 548; **10-11**, 892
Chirtop, E., **6**, 494
Ciobanu, C., **3**, 252
Ciobanu, M., **4**, 291
Ciolac, S., **9**, 831
Ciocăzanu, I., **2**, 121
Cobzac, I., **3**, 239
Cociaşu, C-A., **2**, 99
Cojocaru, V., **4**, 345
Coman, V., **1**, 33
Comaniţă, E., **8**, 671
Constantin , V., **8**, 691
Corăbian, C., **10-11**, 901
Costache, M., **3**, 232; **5**, 464; **7**, 652
Costea, E., **3**, 252
Crâmpita, M., **2**, 107
Croitoru, C., **5**, 407; **12**, 976
Cruceanu, M., **7**, 595
Curticăpean, A., **2**, 129
Cruţescu, R., **7**, 634

D

Dăneţ, A.F., **8**, 726
Dăscălescu, V., **4**, 345
Dehelean, T., **9**, 792
Dima, G., **4**, 291
Dima, R., **5**, 399; **6**, 532; **8**, 707
Dobre, T., **2**, 142
Dobrinescu, D., **5**, 431
Dobrovicescu, Al., **9**, 757
Doncea, S.M., **3**, 192
Drăgan, S., **4**, 321; **7**, 612
Dronca, S., **4**, 335
Duca, A., **3**, 235; **5**, 457
Dumitru, P., **1**, 68
Dumitraşcu, A., **1**, 15
Dumitraşcu, Gh., **2**, 116
Dumitrescu, M., **12**, 976
Dumitrescu, V., **12**, 965

E

Emandi, A., **1**, 26; **4**, 300; **10-11**, 867
Erdi, A.E., **7**, 655

F

Floarea, O., **7**, 642
Florea, C., **6**, 504
Florescu, M., **9**, 753
Floriţa, C., **3**, 179
Floriţa, Ş., **3**, 179
Furdui, V., **4**, 340
Fulger, M., **10-11**, 905

G

Gavrilă, L., **6**, 512
Gavriliță, N., **2**, 142
Gavrilescu, M., **3**, 213
Georgescu, V., **9**, 802
Gîjiu, L., **5**, 399; **8**, 707
Gheorghișor, M., **4**, 310; **10-11**, 884
Gligan, M., **4**, 335
Gocan, S., **4**, 340
Grigorescu, M., **12**, 923
Grünwald, E., **9**, 820
Gutt, G., **6**, 521
Gutt, S., **6**, 521

H

Hagiu, C., **10-11**, 856
Halasz, E., **5**, 468
Havrincea, I., **3**, 179
Hopîrtean, E., **7**, 647
Histescu, E., **6**, 540

I

Ioachimescu, O., **3**, 246
Iojoiu, C., **8**, 721
Ionescu, R.M., **6**, 494; **12**, 923
Ionescu, G., **6**, 548
Ionescu, V., **8**, 696; **10-11**, 872
Ioniță, M.I., **1**, 40
Irimia, G., **5**, 395
Isopescu, R., **5**, 399; **8**, 707
Iavanciuc, I., **9**, 808
Ivaniciuc, M., **10-11**, 856
Ivăşcan, Ş., **6**, 512; **8**, 721
Ivănescu, S., **9**, 831
Iovi, A., **3**, 208

J

Jianu, D., **8**, 713
Jin, Xin Xiao, **9**, 792
Jinescu, G., **6**, 540; 7, 621
Jinescu, Gh., **10-11**, 905
Jinescu, V.V., **1**, 5; **4**, 269; **5**, 452; **12**, 981
Jipa, S., **8**, 726

K

Kormos, F., **7**, 647

L

Laszlo, T., **8**, 676
Lazăr, R., **12**, 976
Leanca, M., **3**, 252
Lete, C., **6**, 489
Lucan, D., **10-11**, 905; **12**, 952
Lupaşcu, T., **4**, 291

M

Maior, O., **2**, 107; **5**, 388
Mahagney, S., **8**, 684
Mandalopol, D., **2**, 116
Mandeal, R., **1**, 71
Marinache, D., **3**, 192
Marinoiu, V., **4**, 357
Marton, A., **1**, 9; **3**, 198
Marton, G., **3**, 198
Mason, T.J., **5**, 383
Marcu, G., **6**, 498; **10-11**, 872
Marcu, Gh., **9**, 780; **12**, 943
Marchidan, R., **1**, 26
Mărunțelul Tg., **6**, 494
Măruțoiu, C., **1**, 33; **2**, 154
Mătieș, M., **3**, 179
Miclăuș, V., **4**, 284; **7**, 616
Mihai, M., **1**, 58; **5**, 468
Mihailciuc, C., **10-11**, 878
Mihăilă, Gh., **7**, 573, 595
Mișca, R., **7**, 612
Mocanu, R., **5**, 395
Mococinschi, D., **3**, 252
Moise, G., **10-11**, 851
Moldovan, Z., **1**, 63
Monea, L., **1**, 21
Moraru, L., **6**, 548
Morcan, G., **9**, 831
Mureşan, L., **10-11**, 901

N

Naşcu, C., **8**, 696
Neamțu, C., **6**, 489
Negoiu, D. **1**, 26; **4**, 300
Nicola, M., **9**, 814
Nicolae, A., **2**, 107; **5**, 388
Niculescu, S., **7**, 581
Niță, M., **6**, 548; **10-11**, 892

O

Ojog, L., **3**, 192
Olariu, R., **5**, 395
Olteanu, M., **12**, 930
Onciu, M., **8**, 671
Oniciu, L., **10-11**, 901
Oniscu, C., **1**, 15; **10-11**, 863
Onuțu, I., **2**, 116
Oprea, F., **5**, 438
Oprea, O., **8**, 702
Ozunu, Al., 7, 612

P

Paisz, C., **4**, 284; **7**, 716
Palibroda, N., **6**, 548; **10-11**, 892
Papahagi, L., **1**, 21; **12**, 938
Paruta, L., **1**, 26; **4**, 300; **10-11**, 867
Pațachia, S., **12**, 947
Pavelescu, M.G., **9**, 765
Paven, H., **2**, 111; **9**, 773
Pătrinoiu, G., **8**, 702
Pârjol, I., **7**, 642
Pârvan, I., **10-11**, 905
Pătrăscioiu, C., **4**, 357
Peculea, M., **5**, 407
Pîrvan, I., **12**, 952
Pleniceanu, M., **6**, 555
Pop, A., **4**, 284
Pop, Al., **7**, 716
Pop, F., **5**, 407
Pop, Gh. E., **7**, 587
Pop, H., **8**, 732
Pop, H.F., **10-11**, 888
Pop, I., **8**, 696
Pop, V., **4**, 306; **6**, 498; **9**, 780; **12**, 943
Popa, M.V., **4**, 345
Popa, O., **4**, 327
Popescu, A.M., **8**, 691
Popescu, C.L., **7**, 600
Popescu, I. C., **12**, 981
Popovici, E., **7**, 595; **8**, 693
Popovici St., **10-11**, 897
Pocol, V., **9**, 802
Pode, R., **3**, 208
Preda, I., **12**, 976

R

Radu, D., **4**, 335
Radu, O., **5**, 431
Rădoi, A., **4**, 335
Rădulescu, M., **6**, 504; **10-11**, 905; **12**, 952
Radovici, O., **1**, 45; **2**, 136
Roman, I., **1**, 45; **2**, 136
Roșu, T., **1**, 26, **4**, 300, **8**, 702
Roșca, S., **1**, 9; **3**, 198
Rusu, E., **8**, 671
Rusnac, L., **8**, 684

S

Sandu, T., **1**, 63
Savin, G., **12**, 947
Savu, D. **12**, 938
Sărghie, I., **5**, 395
Sârbu, C., **3**, 239; **8**, 732; **10-11**, 888
Sebe, I., **10-11**, 867
Semenescu, Gh., **7**, 600
Siminiceanu, I., **8**, 713; **9**, 785
Simion, E., **8**, 721
Simoiu, L., **6**, 555
Sitaru, I., **9**, 802
Slăvescu, V., **2**, 154
Stănescu, S., **3**, 232
Stirbet, Al., **12**, 923
Stoia, S., **5**, 388
Strătulă, C., **5**, 438
Strîmpteanu, A., **12**, 938
Stroe, C., **9**, 808
Szep, Al., **7**, 573; **9**, 808

Ș

Ștefănescu, I., **12**, 976

T

Tacă, C.D., **1**, 53; **4**, 352; **5**, 448; **12**, 969
Tărăbășanu, C., **10-11**, 867
Tătaru, M.S., **3**, 192
Temmer, J., **8**, 684
Teodorescu, M., **4**, 291,; 9, 802
Teșcan, V., **2**, 116
Tilică, M., **6**, 494
Tîmbaliuc, N., **4**, 291
Tocaciu, L., **7**, 621
Toma, E., **2**, 129
Toșa, M., **4**, 284; **7**, 616
Totir, N.D., **1**, 40; **6**, 489; **10-11**, 897
Tudose, R.Z., **3**, 213
Tudor, V., **4**, 306
Tudorache, E., **6**, 512

Ţ

Ţică, R., **12**, 947

U

Ulmanu, M., **4**, 312
Ungureanu, F., **1**, 15; **9**, 785
Ungureanu, M., **4**, 310
Urseanu, I., **5**, 399; **8**, 707

V

Vasile, A., **7**, 595; 8, 693
Vass, C., **3**, 204
Vass, M., **9**, 802
Vasilescu, E., **9**, 831
Vasilescu, P., **7**, 634
Varga, C., **1**, 58
Varhelyi, Cs., **9**, 820
Vâlceanu, M., **8**, 713
Vâlceanu, R., **9**, 792
Vâtcă, G., **1**, 58; **5**, 468
Velea, S., **6**, 489
Viman, V., **1**, 58; **5**, 468
Vişan, T., **12**, 952
Vînătoru, M., **5**, 383
Vlad, E., **4**, 291
Vlădescu, L., **1**, 63; **7**, 652
Volceanov, A., **6**, 504
Vrânceanu, N., **2**, 124

Z

Zahiu, M., **9**, 814
Zamfir, M., **3**, 256; **4**, 370; **5**, 474; **6**, 560; **7**, 657; **8**, 738; **9**, 838; **10-11**, 910; **12**, 992
Zăvoianu, D., **2**, 121
Ziman, A., **9**, 820
Zuda, A. **12**, 952

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1998 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Cititorii din străinătate se pot abona prin S.C. RODIPET SA. - P.O. BOX 3357,
fax. 0040-1-222.64.07 sau 222.64.39, telex. 11995 - Piaţa Presei Libere nr. 1, sect. 1,
Bucureşti,România

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

REVISTA DE CHIMIE
materiale plastice

Singurele reviste de specialitate care se difuzează în 34 de ţări, editate de

CHIMINFORM DATA S.A.

Calea Plevnei nr.139, sector 6
77131, C.P. 12 - 202
Telefon: 6 37 25 93
Fax: 222 91 65

Oferă celor interesaţi posibilitatea de a insera în paginile lor

RECLAME

în limba română şi în limbi de circulaţie internaţională,pentru orice fel de activitate, pe baza materialelor clienţilor sau a propunerilor acestora !

VERDER

VERDER vision

Noutati Tehnice. Nr. 4/1997

Stimati Domni,

Ne face placere sa va prezentam nr. 4/1997 al revistei " Noutati Tehnice".

Va asteptam in continuare la sediul nostru, unde, in cadrul expozitiei permanente, puteti vedea o mare parte din produsele noastre.

Nu ezitati sa ne contactati, suntem oricând doriti la dispozitia Dumneavoastra!

VERDERFLEX - Furtune

Furtunul: inima pompei peristaltice

Datorita succesului utilizarii pompelor peristaltice in diverse domenii industriale, firma VERDER a conceput un furtun special pentru pompele peristaltice industriale, si anume furtunul VERDERFLEX.
Diametrul interior al furtunului, turatia si diametrul rotorului determina debitul de lichid transportat.
Grosimea peretelui furtunului, precum si forta de apasare sunt esentiale pentru capacitatea de aspiratie si presiunea de refulare.
Cu cât grosimea peretelui este mai mare in raport cu diametrul interior, cu atât mai mare este subpresiunea atinsa.
Pompele peristaltice VERDERFLEX ating astfel inaltimi de aspiratie de pâna la 9,5 m.

Insertia textila in furtun asigura stabilitatea corespunzatoare presiunii.
Elasticitatea si flexibilitatea furtunului influenteaza fundamental durata vietii acestuia.

Toate cele 3 componente sunt optimizate in cazul furtunului VERDERFLEX.

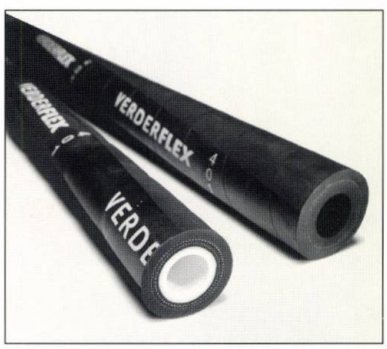
VERDERFLEX, Cauciuc natural, negru

- Miezul interior negru neted
- Insertie textila pentru viscozitati inalte
- Acoperire neagra
- Structura rigidizata, foarte rezistenta la abraziune

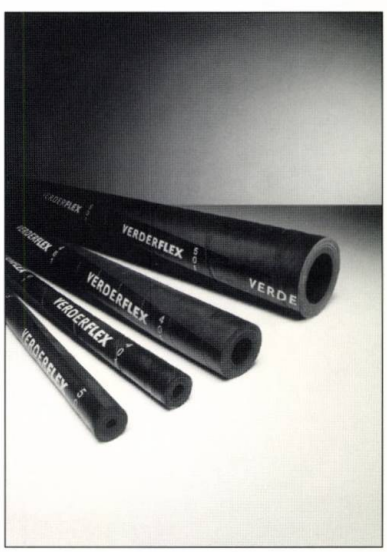
Acest furtun se utilizeaza in special pentru toate solutiile chimice putin corozive, cât si pentru produse neutre cu componente abrazive.
Nu se recomanda acest tip de furtun pentru solutii chimice si alimente uleioase sau care contin grasimi.

VERDERFLEX, Cauciuc natural, alb

Utilizat in special pentru transportul bauturilor alcoolice si nealcoolice, apa potabila, lapte si toate produsele ce nu contin uleiuri sau grasimi.
Miezul interior este confectionat din Butyl, alb. Acest furtun este intarit cu fibra textila pentru viscozitati inalte.
Suprafata exterioara este precum cea a furtunului confectionat din cauciuc negru, cu o structura rigidizata si rezistenta la abraziune.



Furtune

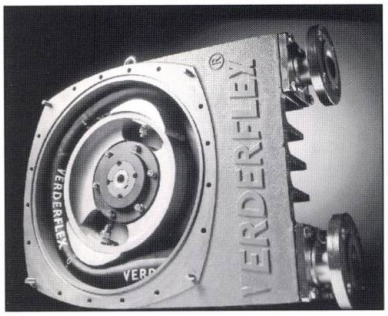


Furtune

VERDER România s.r.l., Soseaua Viilor no. 79, Sector 5, Bucuresti, Tel.: 40 1-335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: A - Wien • **B** - Elversele-Temse • **CZ** - Praha • **D** - Haan • **F** - Eragny s/Oise • **GB** - Leeds • **N** - Tistedal • **NL** - Vleuten • **PL** - Wroclaw • **USA** - West Chester

VERDER

VERDER **vision**



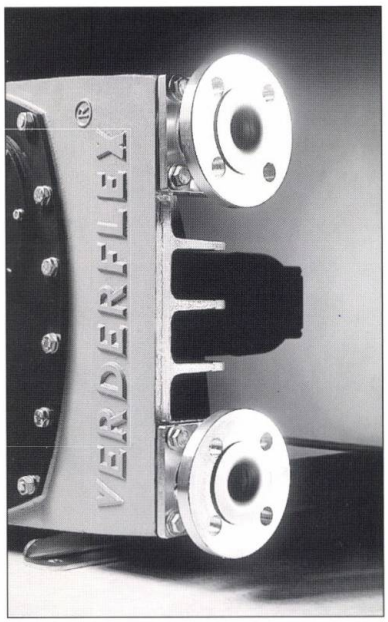
VERDERFLEX

VERDERFLEX, NBR, negru

Acest furtun se utilizeaza in special pentru toate produsele ce contin uleiuri sau grasimi. Miezul este confectionat din Perbunal (Nitrilcauciuc) si este intarit cu fibra textila. Stratul exterior este confectionat din NBR/ NR negru si este rigidizat.

VERDERFLEX, NBR, alb

Furtunul ideal pentru industria alimentara. Aplicatiile tipice sunt: transferul uleiului de plante, iaurt, smântana, supe, sos de tomate, ciocolata, etc.
Miezul este confectionat din Perbunan alb (Nitrilcauciuc) si intarit cu fibra textila. Stratul exterior este realizat din NBR/ NR negru si este rigidizat.



VERDERFLEX

VERDERFLEX, EPDM, negru

Acest furtun se utilizeaza in special pentru transferul solutiilor chimice corozive, deasemeni pentru solventii si diluantii utilizati la purificarea apei.
Miezul este confectionat din EPDM, negru si neted. Acest furtun este intarit cu fibra de sticla pentru viscozitati inalte.
De remarcat, in mod special, este ca stratul interior al acestui furtun este confectionat din EPDM, iar exteriorul din cauciuc natural. De aceea este acest furtun cel mai bun rezistent chimic, chiar la medii difuze.

Va reamintim **avantajele** pompelor peristaltice VERDERFLEX:

- fara etansari mecanice
- nu exista contaminari din exterior
- fara clapete sau supape
- montaj usor
- putine parti componente supuse uzurii
- debite de transport independente de presiune
- versiuni in bloc sau versiuni cuplate separat
- manipulare usoara
- debite cuprinse intre 10 l/h si 80 m3/h
- autoamorsante pâna la 9,5 m
- posibilitatea dozarii
- raport pret - putere avantajos

ProMinent Sigma

Pompe dozatoare cu piston

Cu ajutorul seriei Sigma HK, ProMinent prezinta o noua pompa dozatoare cu piston, pentru presiuni inalte, cu control electronic integrat.
Aceasta poate fi utilizata in diverse aplicatii, intr-o gama de presiuni cuprinsa intre 12 bar si 320 bar, la o rata a dozarii cuprinsa intre 1,9 l/h si 64 l/h, functie de specificul aplicatiei.

Controlul cu ajutorul microprocesorului integrat face posibila introducerea acestor pompe cu piston intr-o secventa de proces automat, fara necesitatea unui echipament de control suplimentar.
Un semnal analog de 0/4 - 20 mA sau semnale digitale reprezinta tot ceea ce este necesar pentru a controla caracteristicile dozatoare ale pompei, dependente de un semnal de control sau de a realiza aceasta operatie de la o statie cu telecomanda.
Functiile standard ale pompei includ alimentarea monitorizata a produsului dozat sau indicatii de eroare centralizate, precum si functiile de pauza.

Doar patru butoane de program sunt necesare pentru a realiza functiile individuale ale pompei.
Suplimentar la aceasta, pompa este echipata cu facilitatea de automonitorizare si indica starea sau defectiunile de operare.

Lungimea cursei pistonului de dozare este ajustabila de la 0 la 15 mm cu o acuratete

VERDER România s.r.l., Soseaua Viilor no. 79, Sector 5, Bucuresti, Tel.: 40 1-335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: A - Wien • B - Elversele-Temse • CZ - Praha • D - Haan • F - Eragny s/Oise • GB - Leeds • N - Tistedal • NL - Vleuten • PL - Wroclaw • USA - West Chester

VERDER vision

de 0.2 %. In anumite conditii si când instalarea este facuta corect, eroarea de fidelitate la dozare este mai mica de ± 0.5%, pentru o gama de lungimi ale cursei pistonului cuprinsa intre 10 si 100 %.

Aceasta pompa dozatoare cu piston ProMinent Sigma este disponibila si intr-o versiune speciala: carcasa exterioara din plastic, cea interioara din metal. Carcasa exterioara este confectionata din plastic durabil si poate fi utilizata pentru uzul industrial.
Suprafata interioara din fonta contine toate componentele de transmitere a puterii. Astfel, avantajele carcasei metalice, ce are mari rezerve de putere, sunt efectiv combinate cu protectia optima la coroziune oferita de carcasa din plastic.

Pompele dozatoare cu piston Sigma HK sunt standard echipate cu un cap de pompare din otel inoxidabil.
Sunt deasemeni posibile versiuni specifice diverselor aplicatii, precum combinatia dintre actionarea Sigma si un cap de pompare de sticla.

VERDERGEAR

Pompe cu roti dintate

Constructie

Pompele cu roti dintate cu angrenaj interior sunt pompe rotative volumetrice. Debitul este direct proportional cu viteza de rotatie si virtual independent de presiune. Pompele VERDERGEAR cu roti dintate cu angrenaj interior pompeaza un debit omogen si nepulsatoriu.

In functie de aplicatie, pompele se livreaza cu etansare mecanica sau, in cazuri speciale, cu cuplaje magnetice.

Pompele VERDERGEAR sunt confectionate din otel inoxidabil si fonta. Daca se doreste, se pot utiliza materiale speciale si combinatii de materiale.
Constructia speciala, precum o placa de uzura intre partile componente aflate in miscare de rotatie, inelele de blocare pentru pozitionarea precisa a rotorului si carcasa pompei cu mantaua de incalzire, ofera o inalta performanta.

Date tehnice

Debit nominal: până la 50 l/s
(3000l/ min, 180 m^3/ h)
Presiunea diferentiala maxima:
16 bar (230 PSI)
Viscozitatea: peste 100 000 mm^2/s(cSt)
Temperatura: de la - 60 °C la + 300 °C

Aplicatii

Pompele cu roti dintate cu angrenaj interior VERDERGEAR sunt utilizate pentru transferul fluidelor cu viscozitati cuprinse intre cele ale solventilor (1mm^2/ s) si ale ciocolatei (max. 100 000 mm^2/ s).

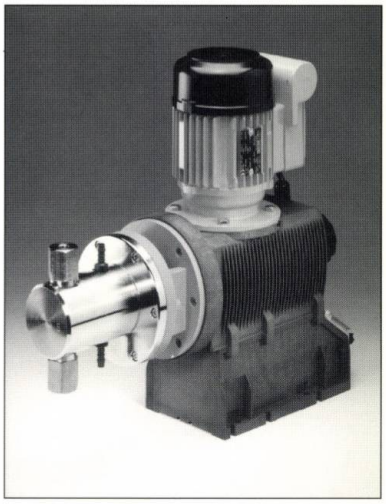
Designul special face ca aceste pompe sa fie deasemeni utilizabile pentru fluide lubrifiante si nelubrifiante, cât si pentru lichide incarcate cu particule solide.

Pompele VERDERGEAR sunt foarte utile când se indeplinesc urmatoarele conditii:

- autoamorsare
- lichide vâscoase
- debit constant, nepulsatoriu
- viata lunga

Pompele VERDERGEAR ce indeplinesc caracteristicile de mai sus sunt utilizate pentru fluide in urmatoarele domenii:

- Industria vopselurilor si a detergentilor
- Industria alimentara
- Industria chimica
- Industria hârtiei
- Industria farmaceutica



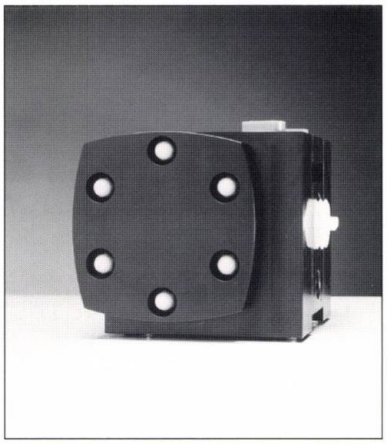
ProMinent Sigma

VERDERGEAR

VERDER România s.r.l., Soseaua Viilor no. 79, Sector 5, Bucuresti, Tel.: 40 1-335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: **A** - Wien • **B** - Elversele-Temse • **CZ** - Praha • **D** - Haan • **F** - Eragny s/Oise • **GB** - Leeds • **N** - Tistedal • **NL** - Vleuten • **PL** - Wroclaw • **USA** - West Chester

VERDER

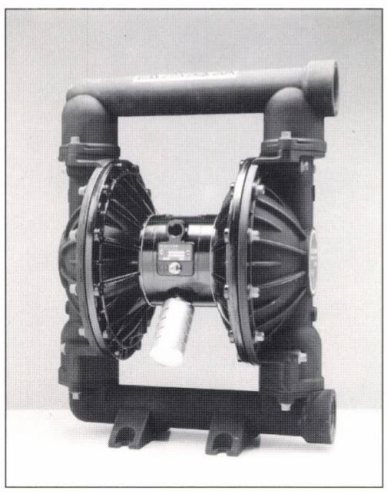
VERDER vision



VERDERAIR

In cazul in care sunteti interesati de aceste pompe, va rugam sa ne oferiti urmatoarele informatii:

1. Tipul instalatiei
2. Functia pompei
3. Numarul de ore de functionare pe zi
4. Tipul de lichid
5. Viscozitate
6. Temperatura
7. Valoare ph
8. Debit
9. Presiune de livrare
10. Inaltimea de aspiratie
11. Voltaj si frecventa



VERDERAIR

VERDERAIR

Pompele cu dubla membrana ajuta la cresterea productiei de vopseluri

Pentru producerea de vopseluri trebuiesc vehiculate prin fabrica mari cantitati de fluid, incepând cu zonele de amestecare si terminând cu cele de ambalare.

Transferul sigur, fara pierderi de lichid si cu un timp minim de intretinere sunt primele consideratii ce trebuiesc luate in seama pentru utilizarea unei pompe intr-o astfel de aplicatie.

Compania Norver Paints din Marea Britanie, ce produce finisari decorative pentru piata de desfacere cu amanuntul, a dorit sa-si imbunatateasca eficienta operatiunilor de pompare.
In acest scop a fost aleasa o pompa cu dubla membrana VERDER Big, cu o perioada de incercare de 12 luni.

S-a utilizat versiunea MOB de 3", pompa fiind destinata transportului fluidelor precum vopsele bazate pe apa, in cantitati mari.

Operatorii au apreciat ca pompa este usor de folosit, cu posibilitatea de a functiona in gol si facilitatea de a functiona fara deteriorari in cazul pomparii cu supapa de refulare inchisa.
Pompa nu a necesitat service, nu a inregistrat pierderi de lichid, aspect foarte important atunci când se realizeaza transferul vopselelor si a altor materiale vâscoase.

Alte 2 pompe sunt acum in uzul Norver Paints pentru a contribui la cresterea nivelului productiei.

Si in România companiile de vopseluri sunt interesate de pompele cu dubla membrana, actionate cu aer comprimat VERDERAIR.
Dintre firmele ce au achizitionat deja pompe VERDERAIR le amintim pe urmatoarele (incluzând si tipul pompei)

POLICOLOR:
- CONTEX - pentru vehicularea vopselelor si a diluantilor

VICTORIA TÂRGOVISTE:
- VERDER AF - pentru transferul diluantilor

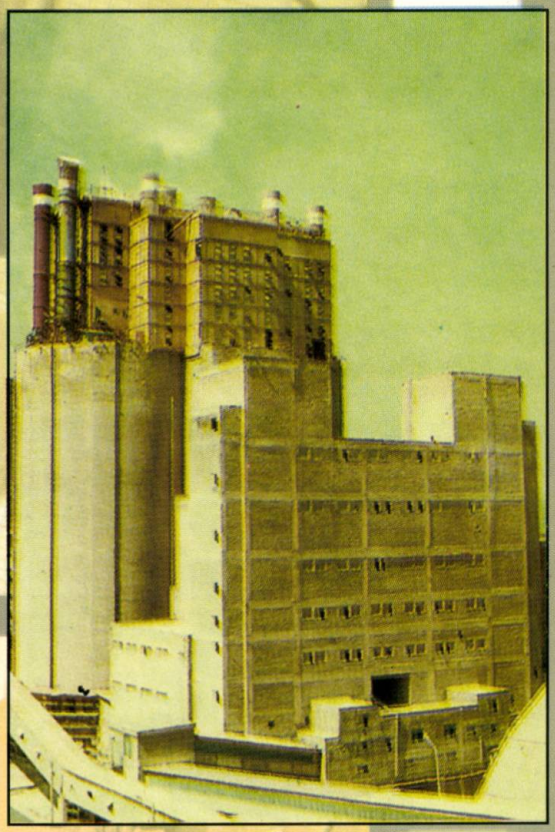
ROLAC:
- VERDER BIG - pentru transferul vopselelor si al diluantilor

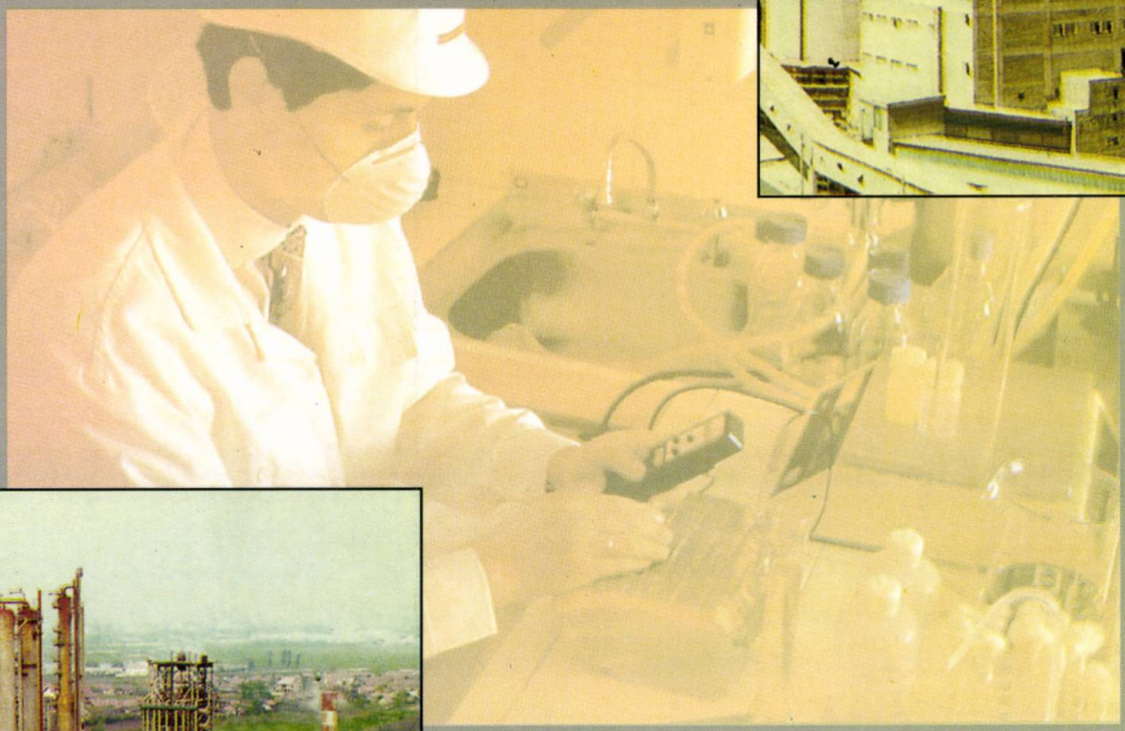
Solutions in Pumping technology

VERDER România s.r.l., Soseaua Viilor no. 79, Sector 5, Bucuresti, Tel.: 40 1-335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: A - Wien • B - Elversele-Temse • CZ - Praha • D - Haan • F - Eragny s/Oise • GB - Leeds • N - Tistedal • NL - Vleuten • PL - Wroclaw • USA - West Chester

S.C. AZOMUREȘ S.A.

TÂRGU MUREȘ
Str. Gh. Doja Nr. 300
Telefon: (40-65)-13.00.47, 13.70.35, 13.50.33
Fax: (40-65)-12.11.07, 16.99.86
Telex: 065246





PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

- INGRĂȘĂMINTE CHIMICE CU AZOT, FOSFOR ȘI POTASIU
- MELAMINĂ
- MATERIALE FOTOSENSIBILE
- DIVERSE: ARGON, AZOT, OXIGEN, BIOXID DE CARBON

jasco roman 7/21/95 15:07 Page 1

JASCO®

CALITATEA!
NU POŢI S-O TRECI CU PRIVIREA

NOU!

ISO 9001 CERTIFIED

Model V–530
Spectrofotometru UV/VIS

- SPECTROFOTOMETRU CU DUBLU FASCICOL
- DOMENIU SPECTRAL DE 190–1100 NM
- LĂŢIMEA FASCICOLULUI DE 2 NM
- VITEZA DE SCANARE, MAX. 4000 NM/SEC
- DOMENIU FOTOMETRIC DE LA -2 PÂNĂ LA +3 AU
- SOFTWARE PRIETENOS ŞI INTUITIV
- ANALIZĂ CANTITATIVĂ, CALIBRARE
- SCANARE ÎN TIMP, ANALIZĂ CINETICĂ
- SUPORT TERMOSTAT PENTRU CUVE
- ACCESORII DE REFLECTANŢĂ
- ECONOMIC

REPREZENTANŢĂ:

ABL&E INSTRUMENTS
Pf. 547, A-1011 WIEN, AUSTRIA
TEL: (00-43)-1-5862305, FAX: (00-43)-1-5869475

PRODUCĂTOR:

JAPAN SPECTROSCOPIC COMPANY
Sennin-cho 2-home, Hachioji, Tokyo, 193, Japan

E 1446
FF
8 000000 519665

CHIMINFORM DATA S.A.

Februarie 1998, vol. 49
Chem. Abs.
RCBUAU 49 (2)-1998
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

2 '98

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

februarie 1998
vol. 49, pag. 85-164
Chem. Abs.:
RCBUAU 49 (2) 85-164 (1998)
ISSN 0034-7752

2

COLEGIUL DE REDACŢIE:
PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, NELIA MIHĂILĂ, MIHAI PARASCHIV, MARIUS PECULEA, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR ÉS KÖZPONT 1883 ORSZÁGOS

R. DIMA, RALUCA ISOPESCU, MARIA IOANA URSEANU şi CRISTINA LUMINIŢA GÎJIU	89-95	Dimensionarea utilajelor de separare cu membrane. Module cu amestecare perfectă pentru osmoza inversă
CRISTIANA VLASE, C. ONISCU, E. DIACONU şi A. VLASE	96-101	Inhibitori de beta-lactamază din clasa sulbactamei. I. Studii privind stabilirea căilor de sinteză a sulbactamei
V.D. SARCA	102-109	Studiul fizico-chimic al procesului de sinteză a monocloracetatului de metil
N. BONCIOCAT, C. MIHAILCIUC şi LILIANA IVANOV	110-114	Sisteme electrochimice izoterme obţinute prin cuplarea în serie, în circuit închis, a unor interfeţe dintre două soluţii electrolitice nemiscibile. III. Estimarea supratensiunilor electrice ale interfeţelor dintre două soluţii electrolitice nemiscibile
I. GĂNESCU, Al. POPESCU, I. POPA, L. CHIRIGIU şi MARIANA ACIU	115-120	Anioni complecşi ai Cr (III) în controlul medicamentelor. Determinarea propanololului sub formă de ticianato-complecşi de Cr (III)
RODICA MARIANA ION, C. MANDRAVEL şi C. BERCU	121-127	Analiza spectrală a purităţii porfirinelor
A. PAVEL şi D. POPESCU	128-139	Disponibilitatea de capacitate portantă a reactoarelor de alchilare. I
MIRELA GHEORGHIŞOR	140-142	Proprietăţile termodinamice ale soluţiilor solide $Cd_{1-x}Zn_xTe$
RODICA-VIORICA ROMAN, MARIA GAVRILESCU, R.Z. TUDOSE, M. COJOCARU şi V. CĂPRARU	144-153	Relaţia dintre transferul de proprietăţi în bioreactoarele industriale şi biosinteza penicilinei
CRISTINA CIMPOERU şi EMILIA BĂRBULESCU	154-157	Monomeri şi polimeri organici utilizaţi ca inhibitori de coroziune
M. ZAMFIR	158-161	Biotehnologie. Procese metilante. X.

Anunţuri 95, 114, 153, 157, 161 • Documentare 162 • Anunţ editorial 143 • Cronică 164

CONTENTS

R. DIMA, RALUCA ISOPESCU, MARIA IOANA URSEANU , CRISTINA LUMINIȚA GÎJIU
Sizing the Membrane Separation Equipment. Perfect Mixing Modules for the Reverse Osmosis 89

CRISTINA VLASE, C. ONISCU, E. DIACONU, A. VLASE
Beta Lactamase Inhibitors from the Sulbactame Class. I. Studies on the Sulbactam Synthesis Ways 96

V.D. SARCA
A Physico Chemical Study on the Methyl Monochloroacetate Synthesis 102

N. BONCIOCAT, C. MIHAILCIUC, LILIANA IVANOV
Isothermal Electrochemical Systems Obtained by Series Coupling, in a Closed Circuit, of Some Interfaces between Two Non-Miscible Electrolytic Solutions. III. Estimation of the Electrical Supertensions at the Interface between Two Non-Miscible Electrolytic Solutions 110

I. GĂNESCU, Al. POPESCU, I. POPA, L. CHIRIGIU, MARIANA ACIU
Complex Chromium Anions III in Drug Control. Propanolol Determination as Cr (III) Thiocyanate Complexes 115

RODICA MARIANA ION, C. MANDRAVEL, C. BERCU
Porfyrin Purity Spectral Analysis 121

A. PAVEL, D. POPESCU
Availability of Portative Capacity in Alkylation Reactors I. 128

MIRELA GHEORGHIȘOR
Thermodynamic Properties of the $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Solid Solutions 140

RODICA-VIORICA ROMAN, MARIA GAVRILESCU, R.Z. TUDOSE, M. COJOCARU, V. CĂPRARU
The Relationship between the Properties Transfer in Industrial Bioreactors and Penicillin Biosynthesis 144

CRISTINA CIMPOERU, EMILIA BĂRBULESCU
Organic Monomers and Polymers Used as Corrosion Inhibitors 154

M. ZAMFIR
Biotechnology. Methylating Processes. X 158

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

R. DIMA, RALUCA ISOPESCU, MARIA IOANA URSEANU , CRISTINA LUMINIȚA GÎJIU
Dimensionnement des outillages de separation avec des membranes. Des modules avec mélangeage parfaite pour l'osmose contraire 89

CRISTINA VLASE, C. ONISCU, E. DIACONU, A. VLASE
I. Des études concernant la détermination des voies de synthèse pour sulbactame 96

V.D. SARCA
L'étude physique-chimique du processus de synthèse de monocloracetat de methyl 102

N. BONCIOCAT, C. MIHAILCIUC, LILIANA IVANOV
Des systemes électrochimiques isothermes obtenus par l'accouplement en série dans un circuit fermé, des interfaces parmi deux solutions électrolitiques non-miscibles. III. L'estimations des surtensions électriques des interfaces parmi deux solutions non-miscibles 110

I. GĂNESCU, Al. POPESCU, I. POPA, L. CHIRIGIU, MARIANA ACIU
Des anions complexes du chrome (III) pour le contrôle des médicaments 115

RODICA MARIANA ION, C. MANDRAVEL, C. BERCU
L'analyse spéctrale de la pureté des porphyrines 121

A. PAVEL, D. POPESCU
La disponibilité de capacité portante des réacteurs d'alcoylation I 128

MIRELA GHEORGHIȘOR
Les proprietés thérmodinamique des solutions solides $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 140

RODICA-VIORICA ROMAN, MARIA GAVRILESCU, R.Z. TUDOSE, M. COJOCARU, V. CĂPRARU
La relation parmi le transfert des propriétés dans les bioreacteurs industriales et la biosynthèse du peniciline 144

CRISTINA CIMPOERU, EMILIA BĂRBULESCU
Des monomèrs et des polymèrs organiques utilisés comme des inhibiteurs de corrosion 154

Biotechnologie.
Des processus méthilantes .X. 158

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

R. DIMA, RALUCA ISOPESCU, MARIA IOANA URSEANU , CRISTINA LUMINIŢA GÎJIU
Bemessung der Membran-Abscheidungsvorrichtungen. 89
Module mit perfekter Mischung zur verkehrten Osmose

CRISTINA VLASE, C. ONISCU, E. DIACONU, A. VLASE
Inhibitoren der Beta-Laktamierung aus der Kalsse von Sulbactam. 96
I. Studien zur Festlegung der Synthesewegw von Sulbaktam

V.D. SARCA
Physisch-chemische Sydie zum Syntheseprozess von Methyl-Monochlorazetat 102

N. BONCIOCAT, C. MIHAILCIUC, LILIANA IVANOV
Isotherme electrochemische Systeme, die durch im geschlossenen Kreis durchgeführte Serienkopplung der 110
Grenzflächen von zwei nicht mischbaren Elektrolytlösungen erzielt wurden
III. Einschäzung der elektischen Überspannungen der Grenzflächen zwei nicht mischbaren
Elektrolytlösungen

I. GĂNESCU, Al. POPESCU, I. POPA, L. CHIRIGIU, MARIANA ACIU
Komplexe Anionen von Chrom (III) bei der Prüfimg von Arzneimitteln 115
Bestimmung von Propanolul in Form von Thiozyanatkomplexen des Chroms (III)

RODICA MARIANA ION, C. MANDRAVEL, C. BERCU
Spektralanalyse der Reinheit von Porphyrinen 121

A. PAVEL, D. POPESCU
Tragfähigkeitsdisponibilität der Alkylierreaktoren I 128

MIRELA GHEORGHIŞOR
Die termodinamische Eigenschaften der dichtleusungen $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 140

RODICA-VIORICA ROMAN, MARIA GAVRILESCU, R.Z. TUDOSE, M. COJOCARU, V. CĂPRARU
Realtion zwischen dem Eigenschaftsübergang in den industriellen 144
Bioreaktoren und der Biosynthese von Penicillin

CRISTINA CIMPOERU, EMILIA BĂRBULESCU
Als Korrosionsinhibitoren eingesetzte organische Monomere und Polymere 154

Biotechnologie.
Des processus méthilantes .X. 158

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

ROMULUS DIMA
RALUCA ISOPESCU
MARIA IOANA URSEANU
CRISTIANA LUMINIȚA GÎJIU

Dimensionarea utilajelor de separare cu membrane

Module cu amestecare perfectă pentru osmoza inversă

C.Z.: 66.066.5

This work presents the general trasport relationships for separation procedures through reverse osmosis. These relationships are used in modelling the perfect mixing equipment. Three computation possibilities are analysed, emphasising the influence of the osmotic pressure, of the mass transport coeficient and the separation degree on the module's performances by solving the mathematical model for membranes with incomplete rejection.

Alături de microfiltrare și ultrafiltrare, osmoza inversă face parte din categoria operațiilor de baromembrană, dată fiind modalitatea comună prin care faza continuă a amestecului supus separării trece prin bariera selectivă (acțiunea diferenței de presiune între cele două compartimente ale modulelor de separare). Încă din anul 1953 Reid [1] propune, ca posibilitate de desalinare a apei de mare, acest procedeu, testând capacitățile de separare ale unor membrane diverse [2], care se dovedesc necorespunzătoare pentru utilizarea industrială datorită, în special, fluxurilor mici de permeat. După realizarea de către Loeb și Sourirajan [3] a primelor membrane asimetrice din acetat de celuloză, caracterizate de valori mari atât ale fluxurilor de apă cât și ale rejecției de sare, osmoza inversă devine o metodă de separare utilizată, treptat, în tot mai multe procese industriale. Actualmente, progresele tehnice realizate de osmoza inversă continuă datorită activității susținute de cercetare, orientată pe două direcții: fundamentală (urmărind realizarea de membrane cu proprietăți de separare superioare) și aplicativă (vizând, în special, realizarea de noi configurații ale modulelor, optimizarea funcționării instalațiilor și lărgirea domeniului de aplicare). Desalinarea apei de mare și concentrarea (sau purificarea) unor amestecuri din diferite sectoare industriale rămân, totuși, principalele domenii în care osmoza inversă este cel mai mult utilizată.

Aspecte referitoare la evoluția acestei noi tehnolgii în ultimul deceniu sunt prezentate în lucrarea [4].

Permeația prin membranele de osmoză inversă

Ca mecanisme ale procesului de transport prin membranele de osmoză inversă au fost propuse trei modele diferite: modelul difuzional al apei legate [2], modelul sorbției preferențiale și curgerii capilare [5] și modelul solubilizare-difuzie [6,7]. Considerațiile teoretice utilizate pentru caracterizarea transportului de masă prin membranele de hiperfiltrare sunt prezentate în [8].

Pentru descrierea cantitativă a transportului prin membrană prin relații utile calculului de dimensionare este necesară corelarea fluxurilor de masă (pentru solut și solvent) cu forța motoare efectivă și cu anumiți coeficienți caracteristici sistemului solvent-membrană și solut-membrană. Astfel, considerând că permeația apei are loc sub acțiunea diferenței între presiunea aplicată (Δp) și presiunea osmotică ($\Delta \pi$) și că transportul solutului are loc prin mecanismul solubilizare-difuzie, fluxurile de apă (J_w)

Prof. dr. ing. ROMULUS DIMA,ing. RALUCA ISOPESCU, ing. MARIA IOANA URSEANU și ing. CRISTINA LUMINIȚA GÎJIU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

și solut (J_s) sunt date de ecuațiile de transport [8]:

$$J_w = \frac{D_w \cdot C_w \cdot V_w}{R \cdot T \cdot \delta_m} \cdot (\Delta p - \Delta \pi) = \frac{P_w}{\delta_m} \cdot (\Delta p - \Delta \pi) = A \cdot (\Delta p - \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = \frac{D_s}{K_d \cdot \delta_m} \cdot \Delta C = \frac{P_s}{\delta_m} \cdot \Delta C = B \cdot (C_m - C_P) \quad (2)$$

Parametrii A (pentru apă) și B (pentru solut) depind, în general, de temperatură prin relații specifice [9], valorile acestora determinându-se experimental pentru fiecare tip de membrană.

Întrucât separarea solutului trasportat convectiv din masa amestecului se realizează la suprafața membranei, concentrația acestuia este mai mare în imediata vecinătate a barierei selective, comparativ cu concentrația în amestec, fenomen caracteristic, în general, tuturor proceselor de separare cu membrane și cunoscut sub numele de *polarizare a concentrației*. Intensitatea acestuia depinde de valorile fluxului de permeat și ale coeficientului de transfer de masă. Utilizând conceptul de strat limită, polarizarea concentrației este dată de relația:

$$\frac{C_m - C_P}{C_\infty - C_P} = exp\left(\frac{J_P}{k}\right) \quad (3)$$

din care rezultă evident modul în care concentrația solutului la suprafața membranei depinde de fluxul de permeat, J_P, și de coeficientul de transfer de masă, k.

Fenomenul amintit poate limita sever performanțele utilajelor de osmoză inversă prin efectele induse:

- creșterea presiunii osmotice ($\Delta\pi$) la interfața amestec / membrană, care determină reducerea forței motoare a procesului (relația 1);
- creșterea forței motoare transmembrană pentru transportul solutului (relația 2), ceea ce are drept consecință reducerea purității permeatului;
- posibilitatea depășirii limitei de solubilitate (la valori mari ale concentrației C_m), situație în care pot apare fenomene de colmatare a membranei sau de formare a membranei dinamice.

Datorită fenomenului de polarizare a concentrației coeficientul de rejecție al membranei poate fi definit de rejecția aparentă (r_a) sau reală (r) prin relațiile:

$$r_a = \frac{C_\infty - C_P}{C_\infty} \; ; \qquad r = \frac{C_m - C_P}{C_m} \quad (4a,b)$$

În literatură raportul concentrațiilor C_m și C_∞ definește modulul polarizării concentrației:

$$M = \frac{C_m}{C_\infty} \quad (5)$$

valoarea sa depinzând de diverși factori, evidențiați de relația:

$$M = \frac{exp\left(\frac{J_P}{k}\right)}{r + (1 - r)\, exp\left(\frac{J_P}{k}\right)} \quad (6)$$

Depinzând de condițiile de curgere (prin intermediul coeficientului de transfer de masă), polarizarea concentrației poate reprezenta cauza variației caracteristicilor de separare în lungul modulelor, astfel încât realizarea și menținerea unui regim de curgere adecvat reprezintă principala modalitate de ținere sub control a fenomenului amintit.

Dimensionarea modulelor cu amestecare perfectă pentru osmoza inversă

În general, datele de proiectare (cunoscute) necesare calculului de dimensionare a utilajelor pentru osmoza inversă sunt:

- debitul de amestec supus separării, (F);
- concentrația solutului în amestecul de alimentare, (C_F);
- caracteristicile de separare ale membranei (parametrii A și B din relațiile 1 și 2);

- presiunea de operare Δp (depinzând de rezistența membranei, dar și de valorile presiunii osmotice, variabile de la un solut la altul);
- dependența presiunii osmotice de concentrație;
- gradul de separare θ = P/F sau concentrația solutului în faza rejectat C_R.

Calculul de dimensionare urmează să stabilească, în principal, aria de transfer necesară separării.

Performanțele utilajelor depinzând de modul de curgere a fazelor (permeat și rejectat) vor fi prezentate prin câteva cazuri particulare, mai simple, pentru amestecuri binare.

Pentru module cu amestecare perfectă pot fi distinse trei cazuri particulare diferențiate prin caracteristicile de separare și de transport ale membranei:
- membrane de rejecție completă și polarizație de concentrație nulă;
- membrane cu rejecție incompletă și valori $J_P/k << 1$;
- membrane cu rejecție incompletă și valori J_p/k oarecare.

Din ecuațiile de bilanț de materiale total și parțial rezultă, considerând amestecarea perfectă ($C_\infty = C_R$):

$$C_\infty = C_R = \frac{C_F - \theta \cdot C_P}{1 - \theta} \tag{7}$$

Pentru membrane cu rejecție totală ($C_P = 0$, r = 1) ultima relație se reduce la:

$$C_\infty = C_R = \frac{C_F}{1 - \theta} \tag{8}$$

din care se poate calcula fie concentrația în rejectat (dacă se impune θ), fie gradul de separare θ (în cazul în care prin datele de proiectare se specifică concentrația C_R).

În absența polarizării concentrației diferența de presiune osmotică Δπ (relația 1) poate fi calculată, astfel încât fluxul de apă prin membrană este determinat.

Aria membranei, S_m, se poate calcula deci cu relația:

$$S_m = \frac{P}{J_p} \tag{9}$$

Datorită, în general, concentrațiilor mici de solut în permeat polarizarea concentrației se consideră neglijabilă de partea acestuia, putând fi însă importantă de partea amestecului de alimentare. În acest caz concentrația solutului în rejectat este dată de relația [10]:

$$C_\infty = C_R = \frac{C_F}{(1-\theta) + \dfrac{\theta (1-r)\ (1 + \dfrac{J_P}{k})}{r + (1-r)\ (1 + \dfrac{J_P}{k})}} \tag{10}$$

Pentru membrane cu *rejecție incompletă și valori* $J_P/k << 1$, relația (10) se simplifică utilizând dezvoltarea în serie a exponențialei din care se reține numai primii doi termeni:

$$exp\,(\frac{J_P}{k}) \equiv 1 + \frac{J_P}{k} \tag{11}$$

astfel încât rezultă:

$$C_\infty = C_R = \frac{C_F}{(1-\theta) + \dfrac{\theta (1-r)\ (1 + \dfrac{J_P}{k})}{r + (1-r)\ (1 + \dfrac{J_P}{k})}} \tag{12}$$

Dacă se consideră o dependență liniară a presiunii osmotice de concentrație de forma:

$$\pi = b \cdot c \tag{13}$$

și se explicitează concentrația solutului la suprafața membranei din relația (3) se ajunge la relația de calcul al fluxului de permeat sub forma ecuației de gradul II:

$$C_1 \cdot J_P^2 + C_2 \cdot J_P + C_3 = 0 \tag{14}$$

în care coeficienții C_1-C_3 au expresiile:

$$C_1 = \frac{1-r}{k} \tag{15}$$

$$C_2 = 1 - \theta \cdot r - A\frac{1-r}{k}\Delta p + A\frac{b \cdot C_F}{k} r \tag{16}$$

$$C_3 = A \cdot C_F \cdot b \cdot r - (1 - \theta \cdot r) \cdot A \cdot \Delta p \tag{17}$$

Cunoscând valoarea coeficientului de rejecție (r) și calculând coeficientul de transfer de masă (k) din relații criteriale adecvate geometriei și condițiilor de curgere din modulul ales, din relația (14) se determină fluxul de solvent și apoi aria membranei (relația 9).

Algoritmul de calcul prezentat se aplică în cazul în care concentrația solutului la suprafața membranei nu atinge valori prea mari la care este posibilă precipitarea solutului. Din acest motiv determinarea concentrației C_m este obligatorie pentru verificarea corectitudinii calculelor (se utilizează relația (3)). Dacă $C_m > C_{max}$ în care C_{max} este concentrația de saturație, relațiile anterioare își pierd valabilitatea, fiind necesară adoptarea unui algoritm care să țină seama de formarea stratului de precipitat pe membrană, asemănător calculului pentru ultrafiltrare cu formare de gel.

Utilizarea relațiilor prezentate anterior este condiționată de cunoașterea valorii coeficientului de rejecție (r). Este adevărat că unele firme producătoare de membrane dau informații referitoare la parametrul amintit, dar ele se referă, de regulă, la un anumit solut (pentru osmoza inversă NaCl), la amestecuri de o anumită concentrație, iar condițiile în care acesta a fost determinat nu coincid întotdeauna cu cele din modulele industriale și nu sunt niciodată precizate. Valorile coeficientului de rejecție reală depinde de factori diverși prin relații de forma:

$$r = 1 - \frac{M}{1 + \alpha\{\Delta p - [M \cdot \pi(C_\infty) - \pi(C_P)]\}} \tag{18}$$

astfel că acest parametru nu poate fi definit à priori.

În cazul general al *membranelor cu rejecție incompletă și valori ale raportului J_P/k oarecare*, fluxul de permeat pentru modulele cu amestecare perfectă este determinat de relația:

$$J_P = A\left\{\Delta p - b\left[C_\infty - \frac{B \cdot C_\infty \cdot exp(\frac{J_P}{k})}{J_P + B \cdot exp(\frac{J_P}{k})}\right] \cdot exp(\frac{J_P}{k})\right\} \tag{19}$$

care se rezolvă printr-o metodă iterativă adecvată pentru determinarea fluxului de solvent prin membrană, după care pot fi calculate și valorile celorlalți parametri ce interesează în calculul de dimensionare a utilajelor (concentrațiile rejectatului și permeatului, debitele acestora, aria membranei).

În cazul general, când coeficientul de rejecție nu este cunoscut, iar raportul J_P/k are valori oarecare (determinate de caracteristicile membranei și cele de transport ale solutului), calculul modulelor de osmoză inversă cu amestecare perfectă este mai laborios, întrucât acesta presupune rezolvarea unui sistem de ecuații deduse din relații de bilanț de materiale și de transport prin membrană. Pentru o dependență liniară a presiunii osmotice de concentrație și considerând că presiunile în cele două compartimente ale modulului rămân constante (pierderea de presiune este neglijabilă), relațiile de dimensionare (adimensionalizate) au forma [11]:

$$\frac{\Gamma_P(1-\theta)}{(F_s + P_F \cdot \Gamma_P)(1-\Gamma_P)} - exp\left[\frac{1}{K} - \frac{P_F \cdot \Gamma_P}{K(F_s + P_F \cdot \Gamma_P)}\right] = 0 \tag{20}$$

$$\Gamma_R = \frac{1 - \Gamma_P \cdot \theta}{1 - \theta} \tag{21}$$

$$\Gamma_m = \Gamma_P\left(1 + \frac{1}{F_s + P_F \cdot \Gamma_P}\right) \tag{22}$$

$$A_m = \frac{\theta}{1 - P_F(\Gamma_m - \Gamma_P)} \tag{23}$$

Rezultate şi discuţii

Ecuaţiile (20-23) alcătuiesc modelul de calcul pentru utilaje cu amestecare perfectă ce poate fi utilizat atât pentru dimensionare, cât şi pentru simularea acestora. În acest din urmă caz variabilele

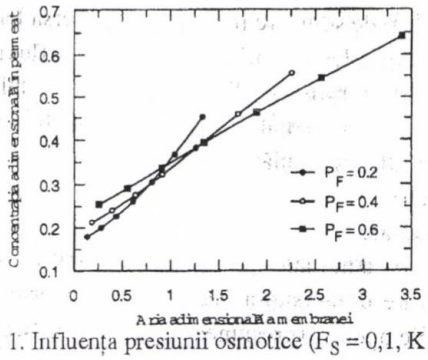


Fig. 1. Influenţa presiunii osmotice ($F_S = 0,1$, $K = 2$)

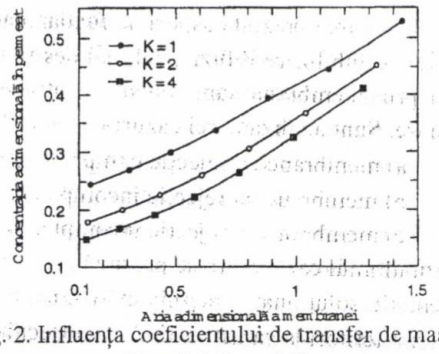


Fig. 2. Influenţa coeficientului de transfer de masă ($F_S = 0,1$, $P_F = 0,2$)

(adimensionale) sunt: factorul de separare (F_S), coeficientul adimensional de transfer de masă (k), presiunea osmotică (P_F) şi gradul de separare (θ). Valorile acestora, pentru o membrană, un modul cu caracteristici constructive specificate şi un amestec iniţial de concentraţie cunoscută, pot fi determinate. În figurile 1-3 sunt prezentate rezultatele simulării pentru câteva valori ale variabilelor menţionate. Se remarcă influenţa importantă a presiunii osmotice asupra concentraţiei solutului în permeat (fig. 1) care are drept consecinţă reducerea forţei motoare şi creşterea importantă a ariei membranei. Valorile mari ale coeficientului de transfer de masă reduc fenomenul de polarizare a concentraţiei îmbunătăţind astfel performanţele separării (fig. 2). Referitor la coeficienţii de transfer de masă se face precizarea că de multe ori relaţiile de calcul ale acestora sunt extrapolări ale unor ecuaţii criteriale utilizate pentru operaţiile de transfer termic, ca efect al analogiei celor două procese. Validitatea acestei presupuneri trebuie totuşi verificată pentru orice caz particular de curgere, ca şi condiţia egalităţii criteriilor Pr şi Sc. Totodată, dependenţa de concentraţie a unor proprietăţi fizice face necesară utilizarea cu circumspecţie a relaţiilor folosite pentru transferul termic. Din motivele menţionate, determinarea experimentală constituie calea cea mai sigură de stabilire a unor astfel de corelări, deşi necesită un efort suplimentar.

Rezultatele prezentate în figura 3 evidenţiază un aspect important referitor la influenţa gradului de separare (θ) asupra caracteristicilor separării. Stabilirea, prin datele de proiectare, a unor valori mari ale debitului de permeat impune realizarea, prin condiţiile de operare, a unor coeficienţi de transfer de masă mari pentru asigurarea unei purităţi ridicate a permeatului, dar această influenţă este totuşi limitată (reducerea polarizării concentraţiei variază asimptotic cu K).

Ipoteza amestecării perfecte reprezintă cea mai drastică simplificare a modelului prezentat, care de multe ori nu descrie funcţionarea reală a utilajelor. În general variaţia continuă a concentraţiei solutului (în rejectat) în lungul membranei, ca rezultat al procesului de permeaţie, are drept consecinţă modificarea

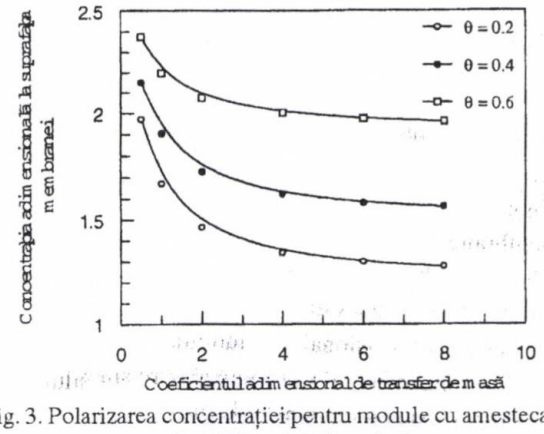


Fig. 3. Polarizarea concentraţiei pentru module cu amestecare perfectă ($F_S = 0,1$, $P_F = 0,4$)

(creşterea) treptată a polarizării concentraţiei, cu atât mai accentuată cu cât viteza de curgere a amestecului se reduce (scade valoarea coeficientului de transfer de masă). Adoptarea altor modele de curgere poate conduce la reprezentări mai apropiate de realitate ale procesului de permeaţie.

Concluzii

Lucrarea prezintă aspectele fundamentale ale procesului de separare prin osmoză inversă bazate pe modelul solubilizare-difuzie, cel mai des utilizat pentru acest tip de separări. Relaţiile pentru fluxurile de masă prin membrană sunt folosite pentru dezvoltarea unor algoritmi de dimensionare a modulelor de separare. Sunt analizate trei cazuri distincte, diferenţiate prin caracteristicile de separare ale membranei:

a) membrane cu rejecţie completă şi polarizaţie a concentraţiei nulă;

b) membrane cu rejecţie incompletă şi valori $J_P/k << 1$;

c) membrane cu rejecţie incompletă şi valori J_P/k oarecare.

Pentru ultimul caz amintit se prezintă un model matematic pentru module cu amestecare perfectă. Modelul matematic soluţionat a permis evidenţierea influenţei pe care o au asupra performanţelor separării unii factori referitori la caracteristicile amestecului şi condiţiile de operare (presiunea osmotică, coeficientul de transfer de masă şi gradul de separare). Întrucât ipoteza de amestecare perfectă nu corespunde (întotdeauna) condiţiilor reale de curgere din modulele cu membrane, algoritmul prezentat poate fi utilizat,datorită simplităţii sale, pentru estimări ale ariei de transfer necesare; pentru calcule mai precise trebuie utilizate modele de curgere adecvate.

Notaţii

J - fluxul (m/s sau $kg/m^2.s$);
D - coeficient de difuzie (m^2/s);
V - volumul molar (m^3/mol);
R - constanta gazelor (J/mol.K);
T - temperatura (K);
δ_m - grosimea membranei (m);
Δp - diferenţa de presiune transmembrană (N/m^2);
Δp - diferenţa de presiune osmotică (N/m^2);
P - conductivitate (m^2/s sau $m^2/(s.N/m^2)$);
A - permeabilitatea solventului ($m/(s.N/m^2)$);
B - permeabilitatea solventului (m/s);
C - concentraţia (kg/m^3);
k - coeficientul de transfer de masă (m/s);
r - coeficientul de rejecţie;
K_d - constanta de distribuţie;
M - modulul polarizării concentraţiei;
θ - gradul de separare;
S_m - aria (m^2);
b - coeficientul presiunii osmotice (N.m/k);
F - debitul de alimentare (m^3/s);
P - debitul de permeat (m^3/s);
$\alpha=P_w/P_s$ - selectivitatea membranei;
$A_m=P_wS_m\Delta p/\delta_m F$ - aria adimensională a membranei;
$\Gamma=C/C_F$ - concentraţia adimensională a solutului;
$F_s=P_s/P_w.\Delta p$ - factorul de separare adimensional al solutului;
$P_F=\Pi_F/\Delta p$ - presiunea osmotică adimensională corespunzătoare amestecului de alimentare;
$K=k.\delta_m/P_w.\Delta p$ - coeficientul adimensional de transfer de masă.

Indici

a - aparent
m - membrană
R - rejectat
P - permeat
∞ - amestec
F - alimentare
s - solut
w - solvent

Bibligrafie

1. OHYA, H., Reverse Osmosis and Ultrafiltration, Theory (Ohya, H., ed.), I, Saiwai-Shobo, 1976
2. REID, C.E. și BRETON, E.J., J. Appl. Polym. Sci., **1**, 1959, p. 133
3. LOEB, S. și SOURIRAJAN, S., Brevet SUA 3.133.132, 1964
4. FELL, C.J.D., Membrane Separations Technology-Principles and Applications (Noble, R.D.., Sterm, S.A. ed.), Elsevier, Amsterdam, 1995, p. 113
5. RANGARAJAN, R., MATSUURA, T., SOURIRAJAN, S., Reverse Osmosis and Ultrafiltration. ACS Symposium Series 281, ACS, Washinghton, 1985, p. 167
6. LONSDALE, H.K., MERTEN, U. și RILEY, R.L., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1965, p. 1341
7. RILEY, R.L., LONSDALE, H.K. și LYONS, C.E., Merten, U., J. Polym. Sci., **11**, 1967, p. 2143
8. KIMURA, S. și SOURIRAJAN, S., AIChEJ, **13**, 1967, p. 497
9. RAUTENBACH, R. și ALBRECHT, R., Membrane Processes, New York, John Willey, 1989, p. 57
10. WANKAT, PH. C., Rate-Controlled Separation, Elsevier Applied Science, Londra, 1990, p. 751
11. HWANG, S.T. și KAMMERMEYER, K., Membranes in separations, New York, John Willey, 1975, p. 550

Intrat în redacție: 29 I 1996

ABONAȚI - VĂ LA REVISTA
"PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE"

CRISTINA VLASE
CORNELIU ONISCU
EUGEN DIACONU
AUREL VLASE

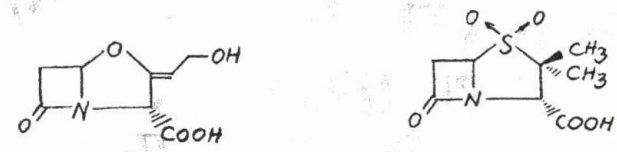
Inhibitori de beta-lactamază din clasa sulbactamei

I. Studii privind stabilirea căilor de sinteză a sulbactamei

C.Z.: 66.022.373

The experimental studies worked out in order to get an optimum method for the sodium sulbactam synthesis, i.e. a beta-lactamase inhibitor widely used in bacterial infections therapy is presented. Two this end the sodium sulbactam synthesis was tested in two variants using the 6-amino-penicillanic acid and penicillin G, respectively, as row materials. The experimetal results showed as the optimum variant the synthesis from the 6-amino pencillanic acid; this is the procedure the reaction conditions to obtain the maximum yields and high purity for the intermediates involved in the synthesis and, implicitely, a low cost for the sodium sulbactam, of a corresponding quality to the International Pharmacopoeas, were set for.

Evidențierea extinderii spectrului de acțiune al penicilinelor și cefalosporinelor sensibile la enzime prin utilizarea asociațiilor acestor antibiotice cu inhibitorii de beta-lactamază, au impulsionat cercetările în vederea descoperirii și promovării acestei clase de inhibitori enzimatici. O primă realizare în acest sens a fost descoperirea în 1976 a acidului clavulanic (fig. 1), metabolit produs în culturi de Streptomyces clavuligerus [1].



acidul clavulanic (1) sulbactama (2)

Fig. 1. Principalii inhibitori de beta-lactamaze

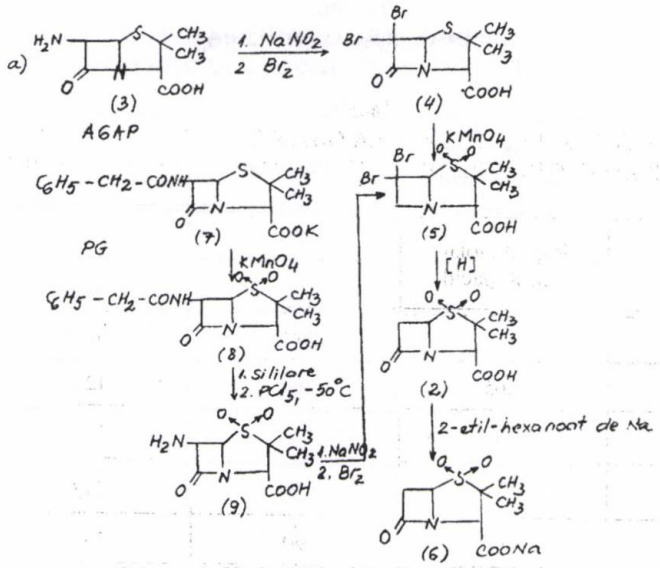
Ulterior, English și colaboratorii au demonstrat calitățile de inhibitor de beta-lactamaze ale sulbactamei [2].

Sulbactama (sulfona acidului penicilanic), (fig. 1), se obține prin sinteză plecând de la acidul 6-amino-penicilanic (A6AP) sau de la penicilina G (PG) (schema 1).

Sulbactama se utilizează în terapie în asociații cu penicilinele și cefalosporinele cu administrare parenterală, sub formă de sare de sodiu. Deoarece sulbactama este un inhibitor cu spectru larg, care nu induce producerea de beta-lactamaze, cercetările au vizat în prima etapă obținerea sulbactamei printr-un procedeu eficient, aplicabil industrial, urmând ca în etapa următoare să fie prezentată sinteza unor derivați de sulbactamă.

În acest sens, s-au testat experimental ambele variante de sinteză a sulbactamei [3].

Ing. CRISTINA VLASE, ing. EUGEN DIACONU și ing. AUREL VLASE, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Centrul de Cercetare pentru Antibiotice, Iași; prof. dr. ing. CORNELIU ONISCU, Universitatea Politehnica "Gh. Asachi", Iași,



Schema 1. Variante de sinteză a sulbactamei

Partea experimentală

Studiul experimental efectuat a vizat stabilirea procedeului de sinteză şi a condiţiilor optime de reacţie, care să permită obţinerea sulbactamei sare de sodiu (forma farmaceutică acceptată pentru administrarea parenterală) cu randamente mari, preţuri de cost minime şi puritate suficientă utilizării farmaceutice.

Deoarece în ambele procedee de sinteză a sulbactamei intervine ca intermediar acidul 6,6-dibrompenicilanic-1,1-dioxid, studiile de laborator au avut ca scop stabilirea variantei de sinteză care asigură obţinerea acestei substanţe cu randamente cât mai mari.

Obţinerea sulfonei acidului 6,6-dibromopenicilanic, din A6AP

Dezaminarea A6AP prin diazotarea/bromurarea acidului cu azotit de sodiu în prezenţă de brom a fost prezentată de Clayton [4], dar atât randamentele cât şi puritatea sunt nesatisfăcătoare.

Ulterior, Wolkmann şi colaboratorii [5] au introdus un sistem bifazic de reacţie, diclormetan / apă, utilizând un exces mare de brom, ceea ce a permis creşterea randamentelor la circa 80%.

Oxidarea acidului 6,6-dibrompenicilanic la sulfonă se poate realiza cu soluţii diluate de $KMnO_4$ sau cu peracizi organici [6], iar pentru îndepărtarea halogenilor sunt descrise în literatură diverse procedee (hidrogenare catalitică, dehalogenare cu metale în mediu acid, dehalogenare electrochimică etc.) [6-8].

Pentru obţinerea sulbactamei ca sare de sodiu, soluţiile organice conţinând sulbactama acid se tratează cu donori de sodiu, de preferinţă 2-etil-hexanoat de sodiu.

Randamentele de obţinere ale sulbactamei sodice din A6AP prezentate în literatură variază între 54-65% [3]; deoarece în toate variantele descrise se specifică obţinerea de randamente nereproductibile în fazele de oxidare-dehalogenare, a fost necesar un studiu experimental privind alegerea condiţiilor de reacţie optime pentru aceste 2 etape de sinteză.

Pentru reducerea degradărilor datorate staţionării în soluţie apoasă, s-a testat realizarea oxidării acidului 6,6-dibrompenicilanic cu $KMnO_4$ în sistem bifazic; acetat de etil-apă. Reacţia s-a condus la temperaturi de -5-15°C, utilizând exces de $KMnO_4$.

Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 1.

Studiul experimental efectuat a evidenţiat faptul că la prepararea sulfonei acidului 6,6-dibrompenicilanic prin oxidare cu soluţii apoase de $KMnO_4$ în sistem bifazic acetat de etil/apă, se obţine un produs de puritate ridicată (peste 98%, determinat prin HPLC) şi cu randamente mari atunci când se lucrează la temperaturi de -5°C ÷ 0°C, cu exces molar de $KMnO_4$ de 65% şi pentru un timp de oxidare de 50-60 min.

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE LA OBȚINEREA SULFONEI ACIDULUI 6,6-DIBROMPENICILANIC PRIN OXIDAREA CU $KMnO_4$ A ACIDULUI 6,6-DIBROMPENICILANIC

Nr. crt.	Temperatura, °C	Raport molar $KMnO_4$/acid	Timp, min	Randament, %	Puritate, % (HPLC)
1	0	1,5	80	60,6	75,8
2	15	1,65	90	42,6	85
3	-5	1,65	50-60	79,1	98
4	5	1,65	60	74,6	95
5	0	1,65	90	76,8	97
6	0	1,8	50	77	98,5
7	5	1,8	50	75	95,5
8	0	2	60	77	96,8
9	-5-0	1,65	50	79,5	98,3
10	10	1,65	60	62,6	82
11	-5-0	1,65	60	79,46	98,4

Obținerea sulfonei acidului 6,6-dibrompenicilanic din PG

S-a lucrat conform reacțiilor indicate în schema 1, cu deosebirea că, pentru scindarea catenei laterale din PG, s-a utilizat un procedeu enzimatic în locul procedeului chimic clasic, datorită inconvenientelor ridicate de realizarea temperaturilor scăzute (-35°C÷50°C) reclamate de acest procedeu, cât și a costurilor mai mari comparativ cu dezacilarea enzimatică.

Scindarea s-a realizat prin tratarea sulfonei PG (obținute din PG prin oxidare cu $KMnO_4$, în mod similar oxidării acidului 6,6-dibrompenicilanic) cu o penicilinamidază imobilizată (Böringer). Reacția s-a condus la temperaturi de 25-40°C cu control strict de *p*H (7-7,5) prin adaos permanent de soluție diluată de NaOH. Acidul fenilacetic format în urma hidrolizei enzimatice s-a extras după ce s-a filtrat enzima și s-a corectat *p*H-ul la 2-2,5 în esteri acetați (acetat de etil și acetat de butil). Randamentele fazei de scindare enzimatică nu au depășit valori de 60-65%, ceea ce a condus la randamente globale de obținere a acidului 6,6-dibrompenicilanic-1, 1-dioxid de 45-48%.

Având în vedere faptul că A6AP se obține din PG cu randamente de 88-90%, randamentul global de sinteză a acidului 6,6-dibrompenicilanic-1, 1-dioxid prin varianta de sinteză din A6AP (față de PG) este de 55-57%, mult mai mare decât cel obținut în sinteza acestui intermediar direct din PG (35-38%); ca urmare, varianta de sinteză optimă pentru obținerea sulfonei acidului 6,6-dibrompenicilanic este utilizarea A6AP ca materie primă. Creșterea randamentelor în faza de scindare enzimatică ar permite ca și procedeul de sinteză direct din PG să devină rentabil.

Aspecte privind îndepărtarea bromului din acidul 6,6-dibrompenicilanic-1, 1-dioxid

Atomii de brom din molecula acidului 6,6-dibrompenicilanic se pot îndepărta prin hidrogenarea catalitică, utilizând drept catalizator Pd/C 5%, condiții în care se obține sulbactama cu randamente mari (72-78%) și puritate corespunzătoare. Procedeul este însă scump ca urmare a utilizării catalizatorului de Pd, fapt pentru care s-a testat posibilitatea dehalogenării prin reducere cu metale în mediu acid sau neutru.

Reducerea s-a efectuat în diverse variante, în medii acide sau neutre, utilizând ca metale pulbere de zinc sau aluminiu și acizi organici (acid acetic) sau minerali (HCl), respectiv soluții de clorură de amoniu, în medii anhidre sau apoase.

După efectuarea reducerii, produsul de reacție s-a extras în acetat de etil și s-a izolat sarea de sodiu prin adăugare de 2-etil-hexanoat de sodiu în extractul organic, filtrare și uscare.

Condițiile de reacție și rezultatele obținute sunt prezentate schematic în tabelul 2.

Tabelul 2

REZULTATE OBȚINUTE EXPERIMENTAL LA DEHALOGENAREA SULFONEI ACIDULUI 6,6-DIBROMPENICILANIC PRIN PROCEDEUL DE REDUCERE CU METALE ÎN MEDIU ACID SAU NEUTRU

Nr. crt.	Mod de producere a hidrogenului activ	Solvent	Temperatura, °C	Randament, %	Puritate sulbactamă-Na (HPLC)
1	Zn-acid acetic	DMFA	0-19	62	53,5
2	Zn-HCl	CH3CN-apă	20-25	55	60,2
3.	Zn-HCl	DMFA-apă	20-25	42,4	72,8
4	Zn-HCl	THF-apă	5-10	70	83
5	Zn-NH_4Cl	DMFA	-30-35	80	44-50
6	Al/NH_4Cl/$PbBr_2$/acid malic	THF-apă	20-30	50	80-85
7	Al/NH_4Cl/$PbBr_2$/HBr	acetați/apă	40-50	62-65	80-82

Tabelul 3

REZULTATELE OBȚINUTE EXPERIMENTAL ÎN HIDROGENAREA CU CATALIZATOR DE Pb/C 5% REUTILIZAT

Nr. crt.	Nr. utilizări catalizator	Adaus catalizator proaspăt (% masa)	Randament, %	Puritate, % (HPLC)
1	1-2	-	78,8-79,2	98,5
2	3	-	78,8	98,2
3	4	-	73,2	89,8
4	4	10	76,5	98,7
5	5	10	73,8	95,5
6	5	15	77	98,66
7	6	20	75	96,8
8	7	25	70	97,2
9	10	35	68	95,3

Randamentele obținute sunt mult mai mici decât în cazul hidrogenerării catalitice, iar produsele izolare prezintă degradări astfel încât nu pot căpăta utilizare farmaceutică decât prin recristalizări repetate. Cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul realizării reducerii cu pulbere de zinc și HCl în apă-tetrahidrofuran.

Având în vedere aceste considerente, s-a renunțat la dehalogenarea cu metale și s-a studiat posibilitatea reducerii costului hidrogenării catalitice prin utilizarea catalizatorului de Pd la mai multe hidrogenări înainte de a fi trimis la recuperare.

În acest scop, după efectuarea reducerii, catalizatorul s-a filtrat, s-a spălat cu soluții diluate de acizi și apoi cu apă și s-a uscat, după care s-a reutilizat în procesul de hidrogenare.

S-a constatat că în aceste condiții se poate reutiliza catalizatorul spălat la 3 hidrogenări succesive, iar pentru utilizarea în continuare este necesar un adaos de catalizator proaspăt (tabelul 3).Studiul efectuat indică posibilitatea reutilizării catalizatorului la 5 hidrogenări înainte de a fi regenerat și anume: de 3 ori fără adaos de catalizator proaspăt și de încă 2 ori cu adaos de 15% catalizator proaspăt, condiții în care se obține sulbactama sodică de puritate de peste 98% și randamente de 76-79%.

Mod de lucru

Sinteza acidului 6,6-dibrompenicilanic [4]

Într-un balon de reacție de 250 mL se introduc 25 mL diclormetan, 10 mL H_2SO_4, 2,5N și 1,72 mL brom. Amestecul se răcește la -5°C÷0°C, după care se adaugă 1,75 g $NaNO_2$ în porțiuni, menținând temperatura sub 0°C. După adăugarea azotitului se începe adăugarea în picătură, la -5÷0°C a sării de sodiu a A6AP (preparată în prealabil prin solvirea în apă a 2,7 g A6AP cu soluție NaOH 4N).După determinarea adăugării se perfectează reacția timp de 30 min la aceeași temperatură și se îndepărtează excesul de brom prin spălare cu soluție de metabisulfit de sodiu. Se separă fazele. Faza apoasă se mai extrage cu 2x7,5 mL diclormetan. Faza organică se anhidrizează cu sulfat de sodiu anhidru și se concentrează la vid obținându-se circa 3,6 g acid 6,6-dibrompenicilanic. Randament: 80%.

Spectru IR (KBr): 1795, 1740 cm^{-1}

Sinteza sulfonei acidului 6,6-dibrompenicilanic [5]

Acidul 6,6-dibrompenicilanic obținut conform descrierii anterioare se suspendă la 0-2°C în apă și se adaugă soluție NaOH 4N până la *p*H 7,2-7,5. Soluția astfel obținută se adaugă peste 10 mL tampon cu *p*H 7,2, după care se adaugă în mediul de reacție 25 mL acetat de etil și masa de reacție se răcește la -5-0°C. Separat se pregătește soluția oxidantă prin dizolvarea a 3 g $KMnO_4$ în 40 mL apă conținând 0,9 mL H_3PO_4. Soluția oxidantă se adaugă în picătură, la rece (0÷5°C) peste masa de reacție. După terminarea adăugării (circa 50-60 min) se corectează *p*H-ul la 3 cu soluție HCl 17%, după care se adaugă acidul concomitent cu 3-3,5 g metabisulfit de sodiu până la *p*H = 1,3. Se separă fazele. Faza apoasă se salifiază și se mai extrage cu 2x5 mL acetat de etil. Fazele organice reunite se decolorează cu cărbune și se anhidrizează cu sulfat. Se filtrează, se spală pe filtru cu acetat de etil și soluția se concentraeză la 1/3 din volum, după care se adaugă peste 3 vol. hexan. Precipitatul obținut se menține la rece timp de o oră și se filtrează. Se obțin circa 3,1 g sulfonă, cu puritate peste 98% (HPLC). Randament: 79,3%.

Spectru IR (KBr): 3846-2500, 1818, 1754, 1342, 1250-1110 cm^{-1}.

Sinteza sulbactamei sodice [6]

13 g sulfonă se dizolvă în 130 mL acetat de etil. Se adaugă 130 mL soluție 7% $NaHCO_3$ și masa de reacție se supune hidrogenării la 5 at timp de o oră la 20-25°C. După terminarea hidrogenării se filtrează catalizatorul. Soluția obținută se acidulează la 0÷5°C cu circa 25 mL soluție HCl 10%, până la *p*H în jur de 1,3. Se adaugă sare și se agită câteva minute, după care se separă fazele. Faza apoasă se mai extrage cu 2x50 mL acetat de etil. Fazele organice reunite se anhidrizează și se decolorează. Soluția obținută după filtrare se concentrează la circa 1/4 din volum și se adaugă circa 18 mL soluție 30% 2-etil-hexanoat de sodiu în izopropanol. După câteva minute începe să cristalizeze sulbactama sodică. Cristalizarea se perfectează o oră la rece, apoi se filtrează. Se spală pe filtru cu 25 mL hexan și se usucă. Se obțin circa 6,6-6,7 g produs cu conținut 98-98,5%. Randament: 79%.

Spectru IR (KBr): 1786, 608 cm^{-1}.

Sinteza sulfonei PG [8]

15 g PG sare de potasiu se adaugă peste 150 mL tampon cu *p*H 7 și soluția se răcește la 0-5°C. Peste această soluție se picură în decurs de o oră, menținând temperatura, amestecul oxidant obținut din 12,6 g $KMnO_4$ 200 mL apă și 5 mL H_3PO_4. Reacția se perfectează apoi o oră la 5÷10°C, după care se adaugă 200 ml acetat de etil și masa de reacție se acidulează cu soluție de HCl 17% până la *p*H 3. Masa de reacție se decolorează prin adăugarea a circa 15 g metabisulfit de sodiu în porțiuni, concomitent cu soluție de HCl, până la *p*H 1,3. Se separă fazele. Faza apoasă se salifiază și se mai extrage cu încă 2x50 ml acetat de etil. Fazele organice reunite se decolorează și se anhidrizează. Extractul organic se concentrează la circa 1/5 din volum și se adaugă peste 3 volume de hexan. Se obțin circa 12,9 g produs sulfonă PG. Randament: 85,5%.

Sinteza sulfonei A6AP [9]

24 g penicilinamidaza (Böringer) se suspendă în 50 mL tampon cu *p*H 7. Se ridică temperatura la 35°C și se picură în decurs de 30 min soluția obținută prin dizolvarea a 10 g sulfonă PG sare de sodiu în 150 mL apă. În tot timpul adăugării, se corectează *p*H-ul la 7,5 cu soluție NaOH 1 N. După terminarea adăugării, reacția se finalizează în timp de 15 min la temperatura de 35-37°C, apoi se filtrează enzima. Peste soluția apoasă se adaugă 50 mL acetat de butil și se acidulează cu soluție HCl 10% până la *p*H 2,5. Se separă fazele. Faza apoasă se mai extrage cu 20 mL acetat de butil, după care se răcește și se corectează

*p*H-ul la 3,3 cu soluție de hidroxid de amoniu 8%, condiții în care începe cristalizarea aminoacidului. Se perfectează cristalizarea timp de o oră, după care suspensia se filtrează și se spală pe filtru cu acetonă-apă. Se obțin 4,1 g acid. Randament: 64,6%.

Sinteza sulfonei acidului 6,6-dibrompenicilanic [5]

La un amestec format din 15,4 mL brom, 160 mL soluție H_2SO_4 1 M și 200 mL diclormetan răcit la -5÷0°C, se adaugă 13,75 g $NaOH_2$ în porțiuni, în decurs de 15 min , menținând temperatura, apoi se adaugă 25 g sulfonă A6AP în porțiuni mici, astfel încât temperatura să nu depășească 2÷3°C. Masa de reacție se mai agită 30 min, apoi se consumă excesul de brom cu soluție metabisulfit de sodiu. Se filtrează urmele solide și apoi se separă fazele. Faza apoasă se mai extrage cu 2x200 mL diclormetan. Fazele organice reunite se anhidrizează și se decolorează, după care se concentrează la vid la circa 1/5 din volum și se precipită cu hexan acidul 6,6-dibrompenicilanic. Se obțin după uscare circa 5,5 g produs. Randament: 69%.

Concluzii

1. S-au studiat 2 variante de sinteză a sulbactamei sodice, inhibitor de beta-lactamaze cu largă utilizare în terapie, utilizând ca materii prime A6AP, respectiv PG, precum și o serie de parametri care influențează randamentele și puritatea produșilor intermediari.

2. Studiul experimental a evidențiat ca fiind optimă varianta de sinteză a sulbactamei din A6AP, care conduce la obținerea unui produs de calitate farmaceutică, cu randamete superioare.

Bibliografie

1. ROWART, T.T., BROWN, A.C. și KING, T.J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, p. 260
2. ENGLISH, A.R., RETSMA, J.A., GIRARD, A.E., LINCH, J.E. și BARTH, W.E., Antimicrob. Agents Chemother., **14**, 1978, p. 414
3. HUSINEC, S., DRAGOVIC, D., STOKIO, Z., KOJIC J., Collect. Czech. Chem. Commun., **54** ,1989, p. 1370
4. CLAYTON, J.P., J. Chem. Soc., 1969, p. 2123
5. WOLKMANN, E.A., CARROLL, E.D., DROLET, R.B., ELIOTT, M.L. și MORE, B.S., J. Org. Chem., **47**, 1982, p. 3344
6. *** Brevet SUA nr. 4.668.514
7. *** Brevet Anglia, nr. 2.177.694
8. BLAGINA, K., VASSILOVA-LUKANOVA, CHANGOV, L.S. NELI, N.A. și PESHEVA, I.A., Pharmazie, **45**, 1990, p. 63

Intrat în redacție: 22 08 1996

VIOREL DORIN SARCA

Studiul fizico-chimic al procesului de sinteză a monocloracetatului de metil

C.Z.: 547.26-113

The article presents a study of the synthesis of the physical-chemical process of the methyl monocloracetate from 1,1,2-trichloroethylene and sodium methoxide in methanol.

Literatura de specialitate arată că obținerea esterilor acidului monocloracetic din tricloretenă cu alcoxizi ai metalelor alcaline este un proces complex din următoarele motive:

- caracterul nesaturat al derivatului halogenat 1,1,2-tricloretenă;
- succesiunea mai multor reacții de eliminare, adiție și substituție pe parcursul procesului de sinteză a esterilor;
- cinetica de ordinul II a etapei determinante de viteză a reacției tricloretenei cu alcoxidul alcalin;
- posibilitate înlocuirii a doi sau chiar a celor trei atomi de clor din moleculă;
- formarea unui număr relativ mare de compuși intermediari și dificultatea separării lor;
- influența temperaturii asupra vitezei de reacție a conversiei tricloretenei și a randamentului de obținere a esterului.

Cercetările efectuate asupra reacției dintre tricloretenă și metoxid de sodiu în soluție metanolică arată că la o conversie mare a tricloretenei, 90%, randamentul de obținere a monocloracetatului de metil este destul de mic, circa 35%.

Din acest motiv este necesar aflarea compușilor intermediari care se formează în acest proces, în ce cantități și ce implicații au în randamentul de obținere a monocloracetatului de metil (denumirea tehnică MCM).

Determinarea conversiei tricloretenei

Cercetările efectuate de către mai mulți chimiști [1,2] arată că reacția dintre metoxid de sodiu și 1,1-diclor-2-fluoretenă la 130°C în tub închis și la presiune scăzută, 0,1 torr, timp de 15 h, conduce la obținerea 1,1-diclor-2-metoxietenă, potrivit ecuației (1), cu un randament de 60%.

$$FCH = CCl_2 + CH_3O^-Na^+ \xrightarrow[130^oC]{} CH_3O\text{-}CH = CCl_2 + Na^+F^- \qquad (1)$$

La rândul ei, 1,1-diclor-2-metoxietena cu exces de metoxid de sodiu formează 2-clor-1,1-dimetoxietenă și 2-clor-1,1,1-trimetoxietan în rapoarte relative procentuale de suprafață a picurilor, obținute prin analiza gaz-cromatografică a produșilor de reacție [3]. Literele A,B și C din rubrica tabelului reprezintă substanțele 1,1-diclor-2-metoxietenă, 2-clor-1,1-dimetoxietenă și 2-clor-1,1,1-trimetoxietan.

Aceste rezultate, precum și cercetările privind schimbul izotopic la tricloretenă [4] care are loc, potrivit ecuației (2) cu un timp de înjumătățire de 50 h, au determinat studierea posibilității de identificare a intermediarilor care apar în reacția dintre tricloretenă și metoxid de sodiu [5-7].

$$Cl_2C = CHCl \xrightarrow{NaOD/D_2O} Cl_2C{=}CDCl \qquad (2)$$

Prof. VIOREL DORIN SARCA, Inspectoratul Școlar al Județului Bihor

Tabelul 1

Nr. crt.	Timpul de reacție, min	Raportul molar A/CH_3ONa	Suprafața relativă a picurilor		
			A %	B %	C %
1	60	1:1	70	20	10
2	60	1:2	40	50	10
3	60	1:3	25	65	10
4	180	1:1	70	15	15
5	180	1:2	30	55	15
6	180	1:3	20	50	30

Tabelul 2

Nr. determinării	Masa totală, g	Masa TEC*, g	Masa clorului**, g	Masa CH_3ONa, g	Masa CH_3OH, g	Raportul molar TEC:CH_3ONa: CH_3OH	Masa produsului ***, g
I	178,00	65,75	17,75	40,25	72,00	1:1,5-4,5	92,70
II	356,67	131,67	35,50	81,00	144,00	1:1,5:4,5	194,50
III	140,67	42,87	11,57	35,21	62,59	1:2:6	74,90
IV	444,54	144,54	39,00	108,00	192,00	1,12:6	245,80

* TEC - tricloretenă;

** masa de clor (din cantitatea de tricloretenă luată în reacție) calculată pentru unul din cei trei atomi de clor din molecula tricloretenei;

*** masa produsului de reacție, obținut la terminarea reacției, distilat din vasul de reacție la presiunea atmosferică.. Produsul de reacție este un amestec de substanțe cunoscute (TCE-nereacționată, metanol) și necunoscute, printre care: 1,2-diclorvinil-metileter, 1-clor-2,2-dimetoxi-etenă, 2-clor-1,1,1-trimetoxietenă, monocloracetat de metil, metoxiacetat de metil, acid monocloracetic, clorură de metil și eter metilic.

În acest scop s-a lucrat cu rapoarte molare tricloretenă / metoxid de sodiu diferite care sunt prezentate în tabelul 2.

Conversia tricloretenei a fost urmărită prin determinarea cantității ionului de clorură, Cl^-, format în sistem, potrivit ecuațiilor (3), (4) și (5).

$$C_2HCl_3 + CH_3O^- \longrightarrow C_2Cl_2 + CH_3OH + Cl^- \quad (3)$$

$$ClCH = C(Cl)OCH_3 + CH_3O^- \longrightarrow ClC \equiv C(OCH_3) + CH_3OH + Cl \quad (4)$$

$$ClCH_2\text{-}COOCH_3 + CH_3O^- \longrightarrow CH_3O\text{-}CH_2\text{-}COOCH_3 + Cl^- \quad (5)$$

Determinarea clorului s-a făcut prin metoda Volhard, o metodă precisă și ușor accesibilă, [8], din oră în oră pentru timpul de reacție de 9 h.

Totodată, s-a determinat și consumul ionului de metoxid, CH_3O^-, din sistem prin titrare cu acid azotic 0,1N.

Rezultatele celor patru determinări sunt prezentate în tabelele 3-6.

Tabelul 3

Nr.crt.	m_t	m_p	v_1	v_2	x	x%	y	y%
1	178.0000	0.9372	3.5000	0.6000	35.8963	89.1833	4.0455	22.7913
2	177.0628	0.6778	2.4000	0.7000	33.8556	84.1133	6.4916	36.5724
3	176.3850	0.7525	1.8000	0.8000	22.7836	56.6051	6.6569	37.5038
4	175.6325	0.9100	2.1000	1.3000	21.8865	54.3764	8.9071	50.1807
5	174.7225	0.8970	1.9000	1.4000	19.9850	49.6521	9.6808	54.5399
6	173.8255	0.6238	1.2000	1.5000	18.0567	44.8619	14.8384	83.5967
7	173.2017	0.6903	0.8000	1.7000	10.8392	26.9297	15.1423	85.3087
8	172.5114	1.0532	0.7000	2.6000	6.1915	15.3827	15.1185	85.1746
9	171.4582	0.8428	0.2000	2.3000	2.1971	5.4587	16.6108	93.5818

Tabelul 4

Nr.crt.	m_t	m_p	v_1	v_2	x	x%	y	y%
1	356.6700	1.1038	3.7000	0.5000	64.5612	79.7052	5.7355	16.1565
2	355.5662	1.2570	3.6000	0.9000	54.9897	67.8885	9.0377	25.4582
3	354.3092	1.0034	1.3000	1.4000	24.7882	30.6027	17.5495	49.4352
4	353.3058	1.2781	0.8000	2.5000	11.9418	14.7430	24.5332	69.1076
5	352.0277	0.7234	0.3000	1.7000	7.8834	9.7326	29.3681	82.7270
6	351.3043	1.3150	0.4000	3.5000	5.7705	7.1240	33.1936	93.5030
7	349.9893	1.0660	0.2000	3.0000	3.5459	4.3776	34.9661	98.4961
8	348.9233	0.8661	0.1000	2.5000	2.1755	2.6858	35.7545	100.7168
9	348.0572	0.9541	0.1000	2.9000	1.9699	2.4320	37.5563	105.7925

Tabelul 5

Nr.crt.	m_t	m_p	v_1	v_2	x	x%	y	y%
1	140.6700	0.8000	3.3000	0.2000	31.3342	88.9925	1.2484	10.7904
2	139.8700	0.9857	3.1000	0.6000	23.7539	67.4636	3.0225	26.1232
3	138.8843	0.6787	2.0000	0.8000	22.1003	62.7672	5.8116	50.2297
4	138.2056	0.8407	2.3000	1.1000	20.4177	57.9883	6.4196	55.4846
5	137.3649	1.0545	2.0000	1.6000	14.0687	39.9565	7.3991	63.9505
6	136.3104	0.9975	1.8000	1.6000	13.2826	37.7239	7.7618	67.0859
7	135.3129	0.9825	1.4000	2.0000	10.4119	29.5708	9.7783	84.5146
8	134.3304	0.6850	0.8000	1.6000	8.4716	24.0603	11.1386	96.2717
9	133.6454	1.1082	0.8000	3.1000	5.2098	14.7963	13.2717	114.7077

Tabelul 6

Nr.crt.	m_t	m_p	v_1	v_2	x	x%	y	y%
1	444.5400	1.2125	3.4000	1.8000	67.3134	62.3273	23.4277	59.9942
2	443.3275	0.9837	2.7000	1.5000	65.7082	60.8409	23.9984	61.4555
3	442.3438	1.4935	3.4000	2.8000	54.3785	50.3505	29.4402	75.3911
4	440.8503	1.3551	1.3000	4.2000	22.8379	21.1462	48.5062	124.2157
5	439.4952	1.3443	1.1000	4.2000	19.4198	17.9813	48,7456	124.8287
6	438.1509	1.2944	0.4000	4.5000	7.3115	6.7699	54.0749	138.4762
7	436.8565	1.4507	0.2000	5.3000	3.2523	3.0113	56.6585	145.0923
8	435.4058	1.3728	0.1000	5.7000	1.7127	1.5858	64.1786	164.3498
9	434.0330	1.4115	0.1000	6.2000	1.6605	1.5375	67.6802	173.3169

• nr. crt. reprezintă atât numărul determinării cât și timpul, în ore, necesar sintezei;

• m_t(g): masa totală a sistemului de reacție în momentul fiecărei determinări;

• m_p(g): masa probei scoasă din sistem pentru determinarea consumului ionului metoxid, CH_3O^-, și a formării ionului de clorură, Cl^-, în sistem;

• v_1(mL): volumul soluției de HNO_3 0,1 N consumat pentru titrarea ionului metoxid conținut în 25 mL soluție obținută prin dizolvarea probei în 250 mL apă distilată;

• v_2(mL): volumul soluției de KSCN 0,1 N consumat pentru titrarea excesului de ioni Ag^+ din cei 10 mL soluție $AgNO_3$ 0,1 N adăugați la 25 mL soluție obținută prin dizolvarea probei în 250 mL apă distilată;

• x(g): cantitatea totală de metoxid de sodiu rămasă în sistem în momentul determinării;

• x(%): procentul de metoxid de sodiu rămas în sistem raportat la cantitatea inițială (tabelul 2);

• y(g): cantitatea totală de ioni de clorură formați în sistem în momentul determinării;

• y(%): procentul de ioni de clorură formați în sistem raportat la cantitatea de clor inițială legat organic în TCE (tabelul 2).

Datele din tabel au fost calculate după cum urmează:

a) Reacția de neutralizare:

$$CH_3ONa + HNO_3 \longrightarrow CH_3OH + NaNO_3 \quad (6)$$

$$x = \frac{5,4 \cdot 10^{-2} \cdot v_1 \cdot m_r}{m_p} \quad (7)$$

$$x\,\% = \frac{x}{m_{iCH_3ONa}} \cdot 100 \quad (8)$$

b) Reacțiile de precipitare:

$$Na^+Cl^- + Ag^+NO_3^- \longrightarrow AgCl\downarrow + Na^+NO_3^- \quad (9)$$

$$K^+SCN^- + Ag^+NO_3^- \longrightarrow AgSCN\downarrow + K^+NO_3^- \quad (10)$$

$$y = \frac{3,55 \cdot 10^{-2} \cdot v_2 \cdot m_r}{m_p} \quad (11)$$

$$y\,\% = \frac{y}{m_{iCl\,(TCE)}} \cdot 100 \quad (12)$$

unde:

• m_r(g) reprezintă masa totală a sistemului de reacție în momentul determinării;

• $m_{iCH3ONa}$(g): - masa inițială de metoxid de sodiu introdusă în reacție;

• $m_{iCl(TCE)}$(g) masa inițială de clor legată organic în TCE (tabelul 2);

• 5,4 g - 0,1 Eg_{CH3ONa};

• 3,55 g - 0,1 Eg_{Cl}.

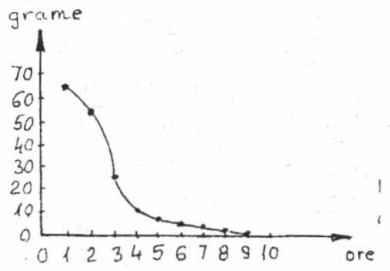


Fig. 1. Variația cantității de metoxid de sodiu, în grame

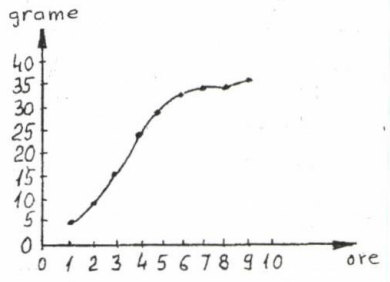


Fig. 2. Variația cantității deioni de clorură, în grame

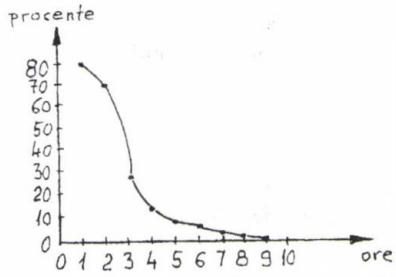


Fig. 3. Variația cantității de metoxid de sodiu, în procente

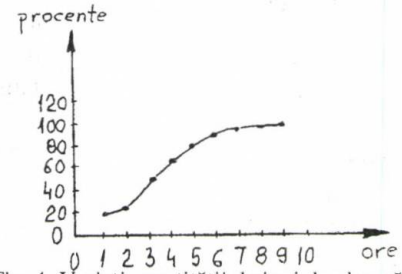


Fig. 4. Variația cantității de ioni de clorură, în procente

Pentru a evidenția mai bine consumarea metoxidului de sodiu în reacțiile cu tricloretilenă și intermediarii formați în procesul de sinteză a monocloracetatului de metil, precum și creșterea cantității de ion de clorură în sistemul de reacție, creștere care arată, totodată, conversia tricloretenei pe parcursul sintezei, sunt reprezentate grafic valorile x, x%, y și y% în funcție de timp, din tabelul 4 (fig. 1-4).

Reprezentările grafice arată că cea mai mare cantitate de metoxid de sodiu se consumă în primele 6 h ale sintezei. Tot în această perioadă se formează și cea mai mare cantitate de ioni de clorură, și, implicit, conversia tricloretenei se realizează în procent de 70-80%.

Formarea unei cantități de ioni de clorură mai mare decât cea corespunzătoare înlocuirii unui singur atom de clor din molecula tricloretenei confirmă faptul că în timpul sintezei au loc reacții secundare care duc la înlocuirea și a celui de-al doilea, sau chiar a celui de-al treilea atom de clor din moleculă.

Astfel, printre produșii de reacție s-au identificat și substanțele acid monocloracetic și metoxiacetatul de metil (CH_3O-CH_2-$COOCH_3$).

Relevantă în acest sens este analiza gaz-cromatografică combinată cu spectrometria de masă efectuată asupra amestecului de substanțe obținut prin distilare la presiune atmosferică din vasul de reacție după 9 h de sinteză.

Analiza gaz-cromatografică

Analiza gaz-cromatografică s-a efectuat cu un aparat Perkin Elmer 990 cu o coloană cromatografică DB5 de 60 m lungine. S-a folosit drept gaz purtător H_2 la 1 atm. Temperatura coloanei a fost menținută timp de 2 min la 60°C, apoi a fost mărită treptat din 24 în 24°C până la 200°C.

În amestec au fost identificate următoarele substanțe: clorură de metil, eter metilic, metanol, tricloretenă, metoxiacetat de metil, monocloracetat de metil și acid cloracetic.

Celelalte substanțe prezente în amestec în cantități foarte mici, sub 0,04%, nu au putut fi identificate.

Compoziția procentuală a amestecului de substanțe obținut în sinteză a fost calculată din suprafața totală a picurilor din cromatogramă și suprafața picului fiecărei substanțe în parte.

Această compoziție este prezentată în tabelul 7 pentru toate cele patru sinteze (probele 1-4). Probele 3/2 și 4/2 s-au obținut prin redistilarea probelor inițiale 3 și 4, având loc o concentrare a lor în componentele grele din amestec (monocloracetat de metil, metoxiacetat de metil și acid cloracetic) și o

diminuare a conținutului în componentele ușoare (clorură de metil, dimetileter, metanol și tricloretenă). Această constatare este foarte importantă pentru separarea prin fracționare a monocloracetatului de metil.

Tabelul 7

Proba 1		Proba 2	
%	Comp.	%	Comp.
0,436	**eter metilic**	0,131	**eter metilic**
2,396	clorura de metil	0,523	clorura de metil
72,603	metanol	71,567	metanol
10,128	**tricloretenă**	12,115	**tricloretenă**
0,023	x (2'0)	0,035	x (1'50)
0,041	metoxi-acetat de metil	0,012	metoxi-acetat de metil
14,294	monocloracetat de metil	15,508	monocloracetat de metil
0,029	x (4'55)	0,034	x (4'50)
0,003	x (8'0)	0,026	x (8'0)
0,041	acid cloracetic	0,045	acid cloracetic
0,007	x (11'5)	0,005	x (11'0)
Proba 3		**Proba 3/2**	
%	Comp.	%	Comp.
0,300	**eter metilic**	0,015	**eter metilic**
1,076	clorura de metil	0,015	clorura de metil
81,490	metanol	67,587	metanol
6,006	**tricloretenă**	0,148	**tricloretenă**
0,045	x (2'0)	0,037	x (2'42)
0,041	metoxi-acetat de metil	0,474	metoxi-acetat de metil
10,935	monocloracetat de metil	30,088	monocloracetat de metil
0,031	x (4'58)	0,070	x (4'52)
0,008	x (7'8)	0,009	x (5'10)
0,044	acid cloracetic	0,009	x
0,016	x (10'3)	0,019	x (5'35)
0,008	x (11'0)	0,031	x (8'10)
		1,341	acid cloracetic
		0,156	x (11'50)
Proba 4		**Proba 4/2**	
%	Comp.	%	Comp.
0,394	**eter metilic**	4,199	metanol
0,539	clorura de metil	0,265	**tricloretenă**
77,578	metanol	36,055	metoxi-acetat de metil
0,332	x (1'5)	58,783	monocloracetat de metil
5,849	**tricloretenă**	0,202	x (4'14)
4,926	metoxi-acetat de metil	0,067	x (4'50
0,346	monocloracetat de metil	0,077	x (4'52
0,005	x (4'58)	0,087	x (8'0)
0,005	x (7'8)	0,253	acid cloracetic
0,006	x (7'8)	0,012	x (11'0)
0,010	acid cloracetic		
0,009	x (10'3)		

De remarcat faptul că în produşii de reacţie nu s-au identificat substanţe care apar cu siguranţă în sinteză, cum sunt 1,1-diclorvinil-metileter, 2-clor-1,1-dimetoxietenă şi 2-clor-1,1,1-trimetoxietan. Acest lucru sugerează faptul că substanţele respective se transformă cu viteză mare în produsul de bază al sintezei, monocloracetatul de metil.

Conversia tricloretenei şi randamentul de obţinere a monocloracetatului de metil sunt prezentate în tabelele 8-9.

Tabelul 8

Nr. determinării	*m*- iniţială de TCE, g	*m*-produşi de reacţie, g	% TCE	*m*-finală de TCE, g	Conversia TCE, %
I	65,75	92,71	10,128	9,389	85,72
II	131,67	194,56	12,115	23,571	82,10
III	42,87	74,92	6,006	4,499	89,50
IV	144,54	245,88	5,849	14,381	90,05

Tabelul 9

Nr. determinării	*m*- iniţială TCE, g	*m*- teoretică MCM, g	*m*-produşi reacţie, g	% MCM	*m*-MCM obţinută, g	η_{MCM}, %
I	65,75	54,25	92,71	14,294	13,252	24,43
II	131,67	108,64	194,56	15,508	30,173	27,78
III	42,87	35,37	74,92	10,976	8,223	23,25
IV	144,54	119,26	245,88	15,272	37,551	31,49

În tabelul 8 se observă că, atunci când se lucrează în raportul molar tricloretenă: metoxid de sodiu de 1:2 (III şi IV), conversia tricloretenei creşte cu circa 10% faţă de situaţia în care se lucrează în raportul molar de 1:1,5 (I şi II).

Din tabelul 9 rezultă că la o conversie mare a tricloretenei (82-90%) randamentul de obţinere a monoclor acetatului de metil este destul de mic (23-32%). Excesul de metoxid de sodiu nu măreşte semnificativ randamentul sintezei, dar determină formarea unei cantităţi mai mari de metoxiacetat de metil ca produs secundar.

Analiza spectrală de masă

Analiza gaz-cromatografică a celor şase probe de amestecuri a condus la concluzia că acestea sunt formate din 10-14 substanţe organice.

Acestea au fost introduse într-un spectrometru de masă MAT - 311 pentru identificare.

Au putut fi identificate cu precizie şapte dintre ele: dimetileter, clorură de metil, metanol, tricloretenă, metoxiacetat de metil, monocloracetat de metil şi acid cloracetic.

În spectrul metoxiacetatului de metil nu apare ionul molecular (m/e=104), dar picul de bază apare la m/e = 45 ($CO_2{}^+H$). La m/e = 59 apare picul ionului $[COOMe]^+$, la m/e = 74 picul ionului $CH_2 = C(OH)OCH_3{}^+$, specific metilesterilor. De asemenea, la m/e = 28, 29, 30, 31 şi 32 apar picurile pentru ionii CO^+, CHO^+, CH_2O^+, CH_3O^+ şi CH_3O^+H, specifici metileterilor şi metilesterilor.

În spectrul monocloracetatului de metil apare picul ionului molecular $M.^+$ la m/e = 108. Picul de bază pentru ionul $COOCH.^+$, apare la m/e = 59. La valorile 77 şi 79 apar picurile pentru ionul $[Cl - CH_2 - C = O.]^+$, [4,5]. De asemenea, în spectru apar şi celelalte picuri menţionate pentru metoxiacetatul de metil şi clorura de metil.

Spectrul de masă al acidului cloracetic prezintă picul corespunzător ionului molecular $C_2H_3ClO_2.^+$ la valoarea m/e = 94. Pentru ionul $[ClCH_2 = O]^+$ picul apare la m/e = 27, iar pentru ionul $[CO_2H]^+$ la m/e = 45. Picul de bază apare la m/e = 50 pentru ionul $[CHCl]^+$ (pentru ^{37}Cl), iar m/e = 48 pentru $[CHCl]^+$ (^{35}Cl).

De asemenea, apar picuri la m/e = 51 și 52 pentru ionii $[CH_2Cl]^+$ și $[CH_3Cl]^+$.

Concluzii

Cercetările experimentale efectuate asupra sintezei monocloracetatului de metil din tricloretilenă și metoxid de sodiu în metanol au avut ca scop principal determinarea conversiei și identificarea intermediarilor presupuși a se forma în timpul sintezei.

De asemenea, s-a urmărit relația dintre conversia tricloretilenei și randamentul de obținere a monocloracetatului de metil în funcție de raportul molar tricloretenă: metoxid de sodiu.

În decursul celor patru sinteze efectuate s-au constatat următoarele:

- creșterea concentrației ionului de clorură în sistem are loc în timp destul de îndelungat, 9 h;
- cea mai mare parte a tricloretenei se consumă în intervalul de timp de reacție cuprins între 3-6 h;
- la un raport molar tricloretenă: metanol de 1:2, conversia tricloretenă nu depășește 91%;
- la concentrație mai mare de metoxid de sodiu apare în sistem și metoxiacetat de metil în urma reacției dintre monocloracetatul de metil format și excesul de metoxid;
- în proces are lorc deci înlocuirea a 1,2 sau chiar 3 atomi de clor din tricloretenă, consumându-se tot metoxidul de sodiu;
- randamentul mediu de obținere a monocloracetatului de metil, ținând cont și de formarea metoxiacetatului de metil este de circa 40%;
- analiza gaz-cromatografică a amestecurilor de substanțe conduce la concluzia că ele sunt formate din 10-14 substanțe organice, unele în concentrație foarte mică;
- cu ajutorul spectrometriei de masă s-au identificat cu exactitate, următoarele substanțe organice: eter metilic, clorură de metil, tricloretenă, monocloracetat de metil, metoxiacetat de metil și acid monocloracetic;
- este totuși posibil ca printre cele 14 substanțe prezente în amestec, conform picurilor apărute în cromatograma de gaz, să se afle și cele intermediare procesului de sinteză, cum sunt: 1,2-diclorvinil-metileter, 2-clor-1,1-dimetoxietenă și 2-clor-1,1,1-trimetoxietan, aceste substanțe transformându-se rapid în produșii finali, monocloracetatul de metil și metoxiacetatul de metil.

Bibliografie

1. VIEHE, H.G. și DELAVARENNE, S.Y., Chem. Ber., **103**, 1970, p. 1216
2. MC ELVIN, S.M. și CURRZ, M.J., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 3781
3. DELAVARENNE, S.Y. și VIEHE, H.G., Chem. Ber., **103**, 1970, p. 1198
4. HOUSER, T.J., BERNSTEIN, R.B., MIEKKA, R.G. și ANGUS, I.C., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6201
5. TRUCE, W.E. și KASSINGER, R., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 1916
6. MONTANARI, F. și NEGRINI, A., Boll. Sci. Foc. Chim. ind. Bologna, **14**, 1956, p. 68
7. CROMPTON, H. și VANDERSTICHELE, P.L., J. Chem. Soc., **117**, 1920, p. 691
8. GHIMCESCU, G. și HÎNCU, I., Chimia și controlul poluării apei, Ed. Tehnică, București, 1974, p. 94

Intrat în redacție: 29 I 1996

NICOLAE BONCIOCAT
CONSTANTIN MIHAILCIUC
LILIANA IVANOV

Sisteme electrochimice izoterme obținute prin cuplarea în serie, în circuit închis a unor interfețe dintre două soluții electrolitice nemiscibile

III. Estimarea supratensiunilor electrice ale interfețelor dintre două soluții electrolitice nemiscibile

C.Z.: 541.135.2

If there is an electromotive tension across a liquid ring of at least two ITIES serially coupled, a current flow there is also. In this paper we show how the current direction could be determined and which are the overtension across the ITIES when the current flows through the liquid ring. The correlation between the direction estabilished by the electrical tension signs is made and a good agreement is noticed.

Când într-un inel lichid format prin cuplarea în serie a unor ITIES apare o tensiune electromotoare nenulă, atunci prin acest sistem electrochimic circulă un curent electric nenul. Evident, curgerea curentului electric prin fiecare ITIES presupune abaterea tensiunii electrice de la valoarea de echilibru cu o supratensiune, care este o măsură a abilității acesteia de a se polariza sau nu. Dacă curentul electric ce circulă prin sistem este mic, atunci, chiar pentru interfețele mai polarizabile, abaterea de supratensiune nu este prea mare.

In legătură cu această problemă două obiective vor fi examinate. Primul se referă la prezicerea sensului curentului electric, iar celălalt la estimarea supratensiunilor apărute pe ITIES.

Teorie

Fără estimarea supratensiunilor

Cazul cuplării în serie, în circuit închis, a mai multor interfețe dintre două soluții electrolitice nemiscibile este prezentat în figura 1.

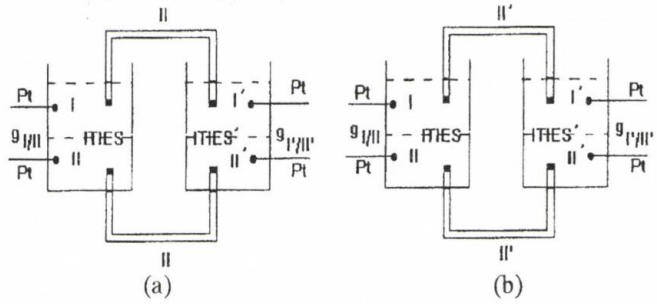


Fig. 1. Cuplarea în circuit închis, prin ambele punți electrolitice, a două sisteme bifazice. Punțile electrolitice sunt umplute cu faza II (a) și cu faza II' (b)

Prof. dr. ing. NICOLAE BONCIOCAT, chim. CONSTANTIN MIHAILCIUC și chim. LILIANA IVANOV, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată, Centrul de Cercetări Electrochimice, București

Considerând figura 1.a, putem exprima tensiunea $U_{II,II'}$ în situația în care prin inelul lichid circulă curentul electric I≠0, alegând calea Pt/II/II/II'/Pt:

$$U_{II,II'}(I \neq 0)= g^{II}_{redox} + g_{II/II'} - g^{II'}_{redox} - \sum_{k \in I,II,II',II/II'} r_k I \quad (1)$$

unde, în ultimul termen din membrul drept, sunt exprimate sub forma unor căderi ohmice de tensiune atât căderile ohmice propriu-zise cât și supratensiunea asociată tensiunii electrice $g_{II/II'}$ ca urmare a trecerii curentului electric I≠0.

Analog, putem exprima tensiunea $U_{I,I'}$ când prin inel trece curentul I≠0, alegând calea Pt/I/II/Pt/II/II/ II'/Pt/II'/I'/Pt:

$$U_{I,I'}(I \neq 0)= g^{I}_{redox} + g_{I/II} - g^{II}_{redox} + U_{II,II'}(I \neq 0) + g^{II'}_{redox} + g_{II'/I'} - g^{I'}_{redox} - \sum_{k \in I,II,II',I',I/II,I'/II'} r_k I \quad (2)$$

unde, în ultimul termen din membrul drept, sunt exprimate sub forma unor căderi ohmice de tensiune atât căderile ohmice propriu-zise cât și supratensiunile asociate tensiunilor electrice $g_{I/II}$ și $g_{II'/I'}$.

Deoarece curentul I≠0 este, în principiu, mic iar reacțiile redox sunt rapide atunci tensiunile electrice redox nu se abat decât foarte puțin de la valorile de echilibru și deci au loc condițiile;

$$U_{I,II}(eq)= g^{I}_{redox}(eq) + g_{ITIES}(eq) - g^{II}_{redox}(eq)= 0 \quad (3)$$

$$U_{I',II'}(eq)= g^{I'}_{redox}(eq) + g_{ITIES'}(eq) - g^{II'}_{redox}(eq)= 0 \quad (3')$$

care pot fi utilizate în relația (2).Aceasta devine:

$$U_{I,I'}(I \neq 0)= U_{II,II'}(I \neq 0) - \sum_{k \in I,II,II',I',I/II,I'/II'} r_k I \quad (4)$$

Prin urmare se obține diferența de tensiuni:

$$U_{I,I'}(I \neq 0) - U_{II,II'}(I \neq 0)= - \sum_{k \in I,II,II',I',I/II,I'/II'} r_k I \quad (5)$$

capabilă să prezică sensul curentului prin inelul lichid:

$$U_{I,I'}(I \neq 0) > \text{or} < \text{than } U_{II,II'}(I \neq 0) \Rightarrow I<0, \text{ or } >0, \quad (6)$$

adică sensul antiorar sau sensul orar. Pentru figura 1.b, se obține în mod analog:

$$U'_{I,I'}(I' \neq 0) - U'_{II,II'}(I' \neq 0)= - \sum_{k \in I,II,II',I',I/II,I'/II'} r_k I' \quad (7)$$

apță să prezică sensul curentului prin inelul lichid

$$U'_{I,I'}(I' \neq 0) > \text{or} < \text{than } U'_{II,II'}(I' \neq 0) \Rightarrow I'<0, \text{ or } >0, \quad (8)$$

adică sensul antiorar sau sensul orar.

In figura 2 sunt prezentate diferențele din relațiile (5) și (6), pentru experimentele din tabelul 1.

Aceleași diferențe, dar pentru experimentele din tabelul 2, sunt prezentate în figura 3.

In tabelul 1 este prezentat sensul prezis al curentului electric din valorile de tensiune electrică $U_{I,I'}(I' \neq 0)$, $U_{II,II'}(I' \neq 0)$și din respectiv $U'_{I,I'}(I'' \neq 0)$ și $U'_{II,II'}(I'' \neq 0)$.

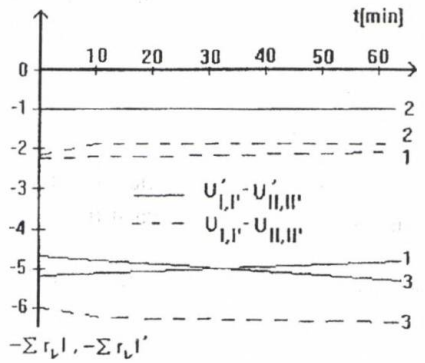


Fig. 2. Variația diferențelor $U_{I,I'}(I\neq0)-U_{II,II'}(I\neq0)$ (cu –), $U'_{I,I'}(I'\neq0)-U_{II,II'}(I'\neq0)$ (cu ---) în timp pentru experimentele din tabelul 1

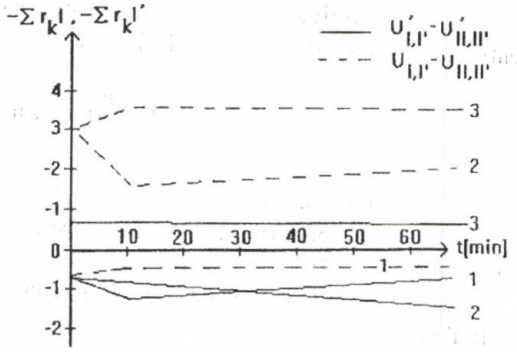


Fig. 3. Variația diferențelor $U_{I,I'}(I\neq0)-U_{II,II'}(I\neq0)$ (cu —), $U'_{I,I'}(I'\neq0)-U_{II,II'}(I'\neq0)$ (cu ---) în timp pentru experimentele din tabelul 2

Tabelul 1

SENSUL PREZIS AL CURGERII CURENTULUI ELECTRIC PRIN INELUL LICHID PE BAZA RELAȚIILOR (5) și (6)

I/II	I/II'	Punte	$U_{I,I'}(I\neq0)$ (mV)	$U_{II,II'}(I\neq0)$ (mV)	Sens prezis
O/R	O/R+KCl	O/R	16,9	14,6	antiorar
O/R	O/R+NaCl	O/R	17,2	14,9	antiorar
O/R	O/R+KNO_3	O/R	19,0	13,0	antiorar
O/R+KCl	O/R+NaCl	O/R+KCl	2,3	2,7	orar
O/R+NaCl	O/R+KNO_3	O/R+NaCl	-5,2	-3,4	orar
O/R+KNO_3	O/R+KCl	O/R+KCl	2,0	-1,0	antiorar
			$U'_{I,I'}(I'\neq0)$ (mV)	$U'_{II,II'}(I'\neq0)$ (mV)	
O/R	O/R+KCl	O/R	21,3	16,1	antiorar
O/R	O/R+NaCl	O/R	17,3	16,3	antiorar
O/R	O/R+KNO_3	O/R	19,7	14,9	antiorar
O/R+KCl	O/R+NaCl	O/R+NaCl	0,9	1,2	orar
O/R+NaCl	O/R+KNO_3	O/R+KNO_3	1,0	0,7	antiorar
O/R+KNO_3	O/R+KCl	O/R+KCl	-2,6	-3,0	antiorar

Cu estimarea supratensiunilor

Procedura experimentală pentru estimarea supratensiunilor cuprinde trei etape.

In prima etapă se atinge echilibrul în fiecare sistem bifazic separat și se măsoară tensiunea în fiecare sistem:

$$U_{I,II}(eq)= 0 \qquad U_{I',II'}(eq)= 0$$

expresiile lor fiind date de relațiile (3) și (3').

In a doua etapă se realizează cuplarea în serie a celor două sisteme bifazice ca în figura 1. Se lasă sa treacă curentul electric prin inelul lichid timp de un minut. Curentul trece deoarece tensiunea electromotoare a inelului lichid este nenulă, cele două ITIES având stări energetice diferite. Tensiunile electrice în acest interval sunt evident nenule:

$$U_{I,II}(0,60] \neq 0 \qquad U_{I',II'}(0,60] \neq 0$$

din cauza contribuțiilor supratensiunilor de pe ITIES și căderilor ohmice (cele două tensiuni redox nu-și modifică valorile deoarece curentul electric, ce curge prin inelul lichid, nu străbate interfețele Pt/I (sau Pt/I') și Pt/II (sau Pt/II')

În a treia etapă se întrerupe trecerea curentului electric prin inelul lichid prin scoaterea uneia dintre punțile electrolitice (de exemplu, cea superioară) și se urmărește evoluția tensiunilor $U_{I,II}(t)$ și $U_{I',II'}(t)$ începând cu t=0 care este momentul întreruperii curgerii curentului prin inelul lichid. Cum, la întreruperea trecerii curentului electric căderile ohmice se anulează instantaneu, în cele două tensiuni (pentru timpi t—>0), pe lângă cele două tensiuni redox și tensiunea ITIES intră și supratensiunea ITIES (a cărei descreștere este exponențială, nu instantanee).

Pornind de la definiția supratensiunii ITIES se obține pentru sistemul bifazic I - II:

$$\eta_{ITIES}(t \cong 0) = g_{ITIES}(t \cong 0) - g_{ITIES}(eq) \tag{9}$$

și scriind pe lângă expresia $U_{I,II}(ech)$ (relația (3)) și expresia $U_{I,II}(t \cong 0)$

$$U_{I,II}(t \cong 0) = g^{I}_{redox}(eq) + g_{ITIES}(t \cong 0) - g^{II}_{redox}(eq) \tag{10}$$

rezultă din diferența relațiilor (10) și (3):

$$\eta ITIES(t \approx 0) \approx U_{I,II}(t \approx 0) - U_{I,II}(eq) = U_{I,II}(t \approx 0) \tag{11}$$

In mod analog, pentru sistemul bifazic I'-II' se obține

$$\eta ITIES'(t \approx 0) \approx U_{I',II'}(t \approx 0) - U_{I',II'}(eq) = U_{I',II'}(t \approx 0) \tag{12}$$

In privința corelării dintre semnul supratensiunii și sensul curentului se poate scrie:

$\eta ITIES > 0$, $\eta ITIES' < 0$ sens antiorar

$\eta ITIES < 0$, $\eta ITIES' > 0$ sens orar

Rezultatele obținute prin această procedură experimentală sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

SENSUL PREZIS AL CURGERII CURENTULUI ELECTRIC PRIN INELUL LICHID PE BAZA ESTIMĂRII SUPRATENSIUNII

I/II	I'/II' Punte	Punte	$\eta ITIES(I \neq 0)$ (mV)	$\eta ITIES'(I \neq 0)$ (mV)	Sens prezis
O/R	O/R+KCl	O/R	+0,2	-0,1	antiorar
O/R	O/R+NaCl	O/R	+0,1	-0,1	antiorar
O/R	O/R+KNO_3	O/R	+0,1	-0,1	antiorar
O/R+KCl	O/R+NaCl	O/R+KCl	-0,2	+0,3	orar
O/R+NaCl	O/R+KNO_3	O/R+NaCl	-0,1	+0,2	orar
O/R+KNO_3	O/R+KCl	O/R+KNO_3	+0,1	-0,1	antiorar
			$\eta ITIES(I' \neq 0)$ (mV)	$\eta ITIES(I' \neq 0)$ (mV)	
O/R	O/R+KCl	O/R	+0,1	-0,1	antiorar
O/R	O/R+NaCl	O/R	+0,3	-0,2	antiorar
O/R	O/R+KNO_3	O/R	+0,1	-0,1	antiorar
O/R+KCl	O/R+NaCl	O/R+KCl	-0,1	+0,1	orar
O/R+NaCl	O/R+KNO_3	O/R+NaCl	+0,1	-0,3	antiorar
O/R+KNO_3	O/R+KCl	O/R+KNO_3	+0,2	-0,1	antiorar

Concluzii

Comparând rezultatele obținute din tabelul 1 și tabelul 2 se constată corespondența foarte bună a estimărilor realizate pe cele două căi.

In legătură cu cele două supratensiuni se observă că semnele lor sunt în general contrare. Când o

supratensiune este nulă înseamnă că acea ITIES este nepolarizabilă în condițiile respective.

Cu electroliți indiferenți cu balanțe hidrofilicitate - hidrofolicitate mult diferită între ele proprietățile energetice ale interfețelor pot fi exploatate într-o măsură mai mare și mai clară, supratensiunile putând fi mai însemnate ca valoare.

Bibliografie

1.MIHAILCIUC, C., BONCIOCAT, N., IVANOV, L. și SPĂTARU, T.,Rev. Chim. București, **48**, nr.10-11, 1997, p. 878
2. BONCIOCAT, N., MIHAILCIUC, C. și IVANOV, L, Rev. Chim .(București), **49**, nr. 1,
3. DOLEZALEK, F. și KRUGER, F., Z. Elektrochem. **12**, 1906, p. 669
4. SOLLNER, K., Z.Elektrochem, **36**, 1930 ,p. 36
5. NEIHOF R. și SOLLNER K. J.Phys.Chem. **54**, 1950 ,p.36
6. NEIHOF R. și SOLLNER K.,J., Gen.Physiol., **38**, 1955, p. 613

Intrat în redacție: 19 VI 1997

ABONAȚI - VĂ LA

REVISTA DE CHIMIE

ȘI LA REVISTA

MATERIALE PLASTICE

ION GĂNESCU
ALEXANDRU POPESCU
ION PAPA
LIVIU CHIRIGIU
MARIANA ACIU

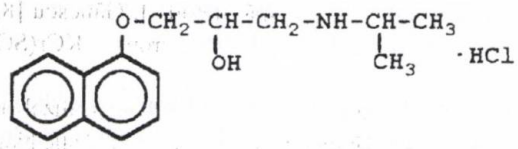
Anioni complecşi ai Cr (III) în controlul medicamentelor Determinarea propranololului sub formă de tiocianato-complecşi de Cr(III)

C.Z.: 544.17

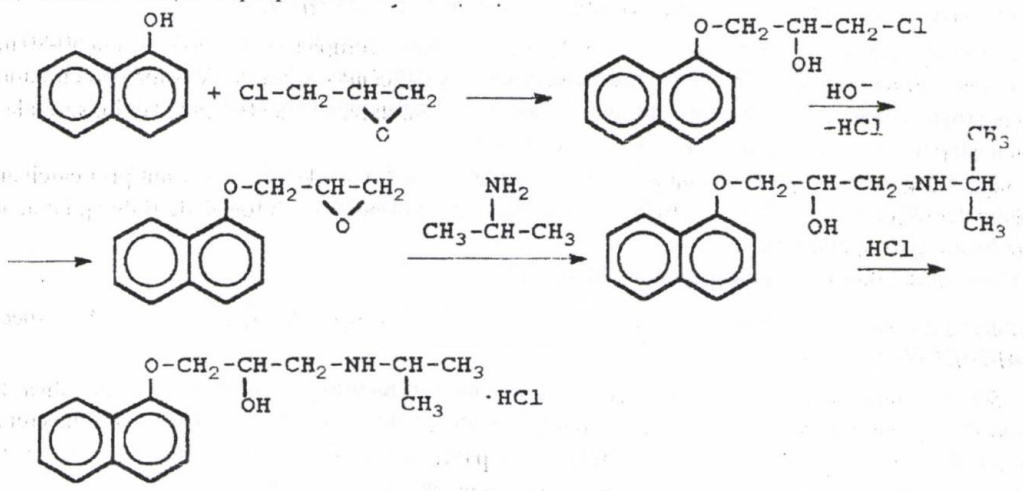
Some new gravimetric, oxidimetric and spectrometric methods for the determination of propranolol as Propranolol $H[Cr(NCS)_4(Aniline)_2]$ (A) and Propranolol $H[Cr(NCS)_4(Benztriazole)_2]$ (B). The experimental data statistic processing prove that our methods are accurate enough and not affected by systematical errors.

Propranololul (Inderal sau Avlocardyl), clorhidrat de 1-(izopropilamino)-3-naftiloxipropan-2 este un medicament β-blocant derivat de la ariloxi-propanolamină. Este caracterizat prin acţiune antiaritmică, efect hipotensiv, acţiune antianoxică realizată prin reducerea frecvenţei cardiace. De asemenea, influenţează diureza şi eliminarea ionilor de sodiu din organism, fiind indicat în angină pectorală, tahicardii şi fibrilaţii arteriale şi ventriculare.

Se prezintă sub formă de cristale cu p.t. 163-164°C, solubile în apă şi alcool, insolubile în eter şi benzen, având următoarea structură chimică:



Propranololul se obţine prin adiţia naftoxidului de sodiu la epiclorhidrină, în mediu de hidroxid de sodiu, urmată de adiţia izopropilaminei:



Prof. dr. ION GĂNESCU, prof. dr. ALEXANDRU POPESCU, ing. ION PAPA, Universitatea Craiova, Facultatea de Ştiinţe; chim. LIVIU CHIRIGIU, chim. MARIANA ACIU, Universitatea Craiova, Facultatea de Medicină

Pentru realizarea procesului se amestecă α-naftol cu epiclorhidrină, se încălzește amestecul obținut la 80-85°C, după care se adaugă hidroxid de sodiu în porțiuni, astfel încât temperatura de reacție să rămână la 110-112°C. În final se distilă epiclorhidrina nereacționată, iar peste amestecul de reacție răcit la 40-50°C se adaugă *i*-propilamină care determină ridicarea temperaturii până la reflux. Reacția cu amina durează 2,5-3 h, după care amestecul obținut se răcește la 80-85°C, iar propranololul bază rezultat se extrage în toluen. Extractul toluenic se purifică, după care prin concentrare și răcire se separă propranololul bază. Acesta se purifică prin recristalizare din toluen, iar în final se clorhidrează cu metanol saturat cu acid clorhidric gazos [1].

Farmacopeea Română [2] menționează determinarea acestui medicament în mediu neapos, la 40°C, în prezența unui amestec format din 30 mL acid acetic anhidru cu 10 mL acetat de mercur, tot în acid acetic anhidru, utilizând ca indicator galbenul de metanil în dioxan. Se titrează apoi amestecul respectiv cu acid percloric 0,1 mol/L în acid acetic anhidru, până la coloratia violetă; 1 mL acid percloric 0,1 mol/L în acid acetic anhidru corespunde la 0,02958 g $C_{16}H_{21}NO_2$-HCl.

S-a observat că sarea lui Reinecke $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$, ca și combinațiile sale analoage de tipul $NH_4[Cr(NCS)_4(Amină)_2]$ (Amină=anilină, alchilanilină, morfolină, imidazol sau benztriazol), precipită clorhidratul de propranolol sub formă de săruri complexe de tipul Propran-H-$[Cr(NCS)_4(Amină)_2]$ [3-7]. Precipitatele de colorație roșie-violacee sunt greu solubile în apă, dar ușor solubile în: acetonă, DMF, THF, DMSO etc., rezultând soluții roșii-violacee, fapt ce a permis și determinarea spectrometrică a acestui medicament.

Conținutul înalt de NCS^- al complexului menționat, ca și avantajul stoichiometriei de reacție ne-au dat posibilitatea elaborării unor metode oxidimetrice pentru determinarea propranololului. Reacțiile care au loc în cursul titrării sunt următoarele:

$$5SCN^- + 6MnO_4^- + 13H^+ \longrightarrow 6Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 5HCN + 4H_2O$$
$$2SCN^- + 3\,IO_3^- + 4H^+ \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 3\,I^+ + 2HCN + H_2O$$

Partea experimentală

Prepararea reactivilor folosiți în determinările experimentale, de tipul $NH_4[Cr(NCS)_4(Amină)_2]$ în care Amina = anilină respectiv benztriazol s-a făcut după metoda I. Gănescu [8] pornind de la $K_3[Cr(NCS)_6]$ anhidru, obținut după metoda Roesler [9] folosind alaunul cromic, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ și tiocianatul de potasiu, KSCN.

Pentru obținerea complexului Propran-H-$[Cr(NCS)_4(Amină)_2]$ se dizolvă în puțină apă distilată 10 mmoli propranolol HCl, iar apoi se adaugă reactivii menționați preparați în soluție hidroalcoolică 3%. După 10-15 min se filtrează precipitatul la trompa de apă și se spală până ce filtratul curge incolor. Precipitatul obținut se lasă să se usuce la aer. După obținere s-a efectuat analiza elementară.

Noi săruri complexe ale propranololului, de tipul Propran-H-$[Cr(NCS)_4(Amină)_2]$

20 mmoli propranolol se tratează cu 4-5 mL HCl 20%, apoi se completează cu apă până la 50-80 mL. Se adaugă reactivii menționați, în soluție hidroalcoolică 3%, până când soluția de deasupra precipitatului se menține roșie-violacee. Precipitatele obținute se lasă 15-20 min, după care se filtrează la vid, se spală de 2-3 ori cu câte 10 mL apă și apoi se lasă să se usuce la aer.

Conținutul de crom s-a determinat pe cale gravimetrică sub formă de Cr_2O_3 obținut prin calcinarea unor probe de 100-200 mg, la 800°C. Sulful s-a determinat tot gravimetric, sub formă de $BaSO_4$, iar azotul prin combustie (gaz-volumetric).

Combinațiile obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Determinarea gravimetrică a propranololului sub formă de Propran-H-$[Cr(NCS)_4(Amină)_2]$ (A) respectiv Propran-H-$[Cr(NCS)_4(Benztriazol)_2]$ (B)

1,75-12,29 mg propranolol-HCl se precipită cu reactivii menționați, în soluție hidroalcoolică 3%. Se formează un precipitat roșu-violaceu, care, după o sedere de 15-20 min, se filtrează pe un creuzet filtrant G4, după care se spală de 3-4 ori cu câte 10 mL apă, timp în care filtratul curge incolor. Se usucă creuzetul cu precipitat la etuvă, la105°C, iar după răcire se cântărește la balanța analitică.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 1

NOI SĂRURI COMPLEXE ALE PROPRANOLOLULUI DE TIPUL PROPRANOLOL - $H[Cr(NCS)_4(Amină)_2]$

Nr.	Felul combinației	Masa mol.	Randament (%)	Caracter microcrist.		Analiza (%) Calc.	Gasit
1	Propran·H·$[Cr(NCS)_4(Anilină)_2]$	734,86	98	microcristale roșii-violacee	Cr	7.07	6.96
					S	17.45	17.30
					N	13.33	13.11
2	Propran·H·$[Cr(NCS)_4(p\text{-toluidină})_2]$	762,92	96	microcristale roșii-violacee	Cr	6.82	6.77
					S	16.81	16.73
					N	12.84	12.75
3	Propran·H·$[Cr(NCS)_4(\gamma\text{-picolină})_2]$	734,85	92	microcristale roșii-violacee	Cr	7.08	6.89
					S	17.45	17.30
					N	13.34	13.21
4	Propran·H·$[Cr(NCS)_4(Imidazol)_2]$	864,86	93	microcristale roșii-violacee	Cr	7.59	7.40
					S	18.72	18.63
					N	18.40	18.26
5	Propran·H·$[Cr(NCS)_4(Benztriazol)_2]$	786,90	97	microcristale roșii-violacee	Cr	6.61	6.55
					S	16.30	16.21
					N	19.57	19.43
6	Propran·H·$[Cr(NCS)_4(n\text{-hexilamină})_2]$	734,86	98	microcristale roșii-violacee	Cr	7.07	6.96
					S	17.45	17.30
					N	13.33	13.11

Cr ca și Cr_2O_3; S ca și $BaSO_4$; N - gazvolumetric (prin combustie)

Tabelul 2

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A PROPRANOLULULUI DUPĂ PRECIPITARE SUB FORMĂ DE PROPRANOLOL-$H[Cr(NCS)_4(Anilină)_2]$ (A) ȘI PROPRANOLOL-$H[Cr(NCS)_4(Benztriazol)_2]$ (B)

Forma de determinare								
(A)					(B)			
Propran. mg (luat)	Masa complex mg	Propran mg (găsit)	Eroare mg	(%)	Masa complex mg	Propran. mg (găsit)	Eroare mg	(%)
1.75	4.88	1.74	0.01	0.57	5.22	1.76	0.01	0.57
3.51	9.20	3.53	0.02	0.56	10.54	3.52	0.02	0.56
5.26	14.75	5.28	0.02	0.38	15.82	5.28	0.03	0.57
7.02	19.55	7.00	-0.02	0.28	21.06	7.03	0.03	0.42
8.75	24.62	8.79	0.04	0.45	26.15	8.77	0.02	0.22
10.53	29.33	10.51	-0.02	0.18	31.33	10.51	0.01	0.37
12.29	34.30	12.33	0.04	0.32	36.74	12.30	0.05	0.40
$X = 8.790$; $S = 2.05\ 10^{-2}$; $S^2 = 4.21\ 10^{-4}$;					$X = 8.771$; $S = 2.74\ 10^{-2}$; $S^2 = 7.50\ 10^{-4}$;			
$t = 0.833$; $t_{n-1,\alpha} = 2.26$; $\alpha = 95\%$					$t = 0.846$; $t_{n-1,\alpha} = 2.26$; $\alpha = 95\%$			
$8.773 < 8.78 < 8.807$ $f = 0.3582$					$8.747 < 8.76 < 8.793$ $f = 0.3355$			

Tabelul 3

DETERMINAREA PERMANGANOMETRICĂ A PROPRANOLOLULUI DUPĂ PRECIPITARE SUB FORMĂ DE PROPRANOLOL-H[$Cr(NCS)_4$(Anilină)$_2$] (A) ȘI PROPRANOLOL-H[$Cr(NCS)_4$(Benztriazol)$_2$] (B)

Forma de determinare						
(A)				(B)		
Propran. mg (luat)	Propran. mg (găsit)	Eroare mg	Eroare (%)	Propran. mg (găsit)	Eroare mg	Eroare (%)
1.75	1.74	-0.01	0.57	1.76	0.01	0.57
3.50	3.51	+0.01	0.28	3.51	0.01	0.28
5.25	5.26	+0.01	0.19	5.23	-0.02	0.38
7.00	7.03	+0.03	0.42	7.02	0.02	0.28
8.75	8.77	+0.02	0.22	8.72	-0.03	0.34
10.50	10.47	-0.03	0.28	10.46	-0.04	0.38
14.00	14.04	+0.04	0.36	14.03	0.03	0.21
17.50	17.55	+0.05	0.28	17.54	0.04	0.23
$X = 6.98$; $S = 2.66\ 10^{-2}$; $S^2 = 7.07\ 10^{-3}$; $t = 0.96$; $t_{n\ 1,\alpha} = 2.26$; $\alpha = 95\%$ $6.955 < 7.00 < 7.005$				$X = 7.01$; $S = 2.61\ 10^{-2}$; $S^2 = 6.81\ 10^{-4}$; $t = 0.93$; $t_{n-1,\alpha} = 2.26$; $\alpha = 95\%$ $6.986 < 7.00 < 7.034$		

Determinarea oxidimetrică a propranololului sub formă de Propran-H-[$Cr(NCS)_4$(Anilină)$_2$] (A) respectiv Propran-H-[$Cr(NCS)_4$(Benztriazol)$_2$] (B)

1,75-17,50 mg propranolol-HCl se tratează cu 3-5 mL HCl 1:1, după care se precipită cu reactivii menționați aflați în soluție hidroalcoolică 3%. Precipitatele obținute se filtrează la vid pe hârtie de filtru folosind o pâlnie Büchner, cu diametrul de 4-5 cm.

Se spală precipitatul de 3-4 ori până ce filtratul curge incolor, după care se aduce hârtia de filtru cu precipitatul într-un pahar Berzeliu formă înaltă, de 300-500 mL, unde se tratează cu 10 mL NaOH 5% și 10 mL apă, spălând pâlnia de filtrare. Se fierbe paharul pe sită la bec, timp în care complexul se descompune cu formare de $Cr(OH)_3$ verde. Se distruge precipitatul, de $Cr(OH)_3$ cu HCl concentrat, astfel ca normalitatea acestuia să fie de 1,7-2 N. Se spală pereții paharului cu circa 10 mL apă, după care se adaugă 5 mL CCl_4 și 10 picături soluție ICl [10] și apoi se titrează cu $KMnO_4$, KIO_3, respectiv $KBrO_3$ 0,1 N. La punctul de echivalență , soluția violetă de CCl_4 se decolorează, fiind vorba de o titrare cu punct final extras.

Rezultatele experimentale și interpretarea statistică a acestora [11] sunt prezentate în tabelele 3-5.

Tabelul 4

DETERMINAREA BROMATOMETRICĂ A PROPRANOLOLULUI DUPĂ PRECIPITARE SUB FORMĂ DE PROPRANOLOL-H[$Cr(NCS)_4$(Anilină)$_2$] (A) ȘI PROPRANOLOL-H[$Cr(NCS)_4$(Benztriazol)$_2$] (B)

Forma de determinare						
(A)				(B)		
Propran. mg (luat)	Propran. mg (găsit)	Eroare mg	Eroare (%)	Propran. mg (găsit)	Eroare mg	Eroare (%)
1.75	1.76	+0.01	0.57	1.73	-0.02	1.14
3.50	3.52	+0.02	0.57	3.48	-0.02	0.57
5.25	5.25	0.00	0.00	5.26	+0.01	0.19
7.00	7.02	+0.02	0.28	7.03	+0.03	0.42
8.75	8.73	-0.02	0.22	8.72	-0.03	0.34
10.50	10.48	-0.02	0.19	10.53	+0.03	0.29
14.00	13.97	-0.03	0.21	14.04	+0.04	0.29
17.50	17.47	-0.03	0.17	17.46	-0.04	0.23
$X = 5.24$; $S = 2.18\ 10^{-2}$; $S^2 = 4.75\ 10^{-4}$; $t = 0.881$; $t_{n\ 1,\alpha} = 2.26$; $\alpha = 95\%$ $5.221 < 5.25 < 5.259$				$X = 5.27$; $S = 2.57\ 10^{-2}$; $S^2 = 6.60\ 10^{-4}$; $t = 0.995$; $t_{n-1,\alpha} = 2.26$; $\alpha = 95\%$ $5.245 < 5.26 < 5.295$		

Tabelul 5

DETERMINAREA IODATOMETRICĂ A PROPRANOLOLULUI DUPĂ PRECIPITARE SUB FORMĂ DE PROPRANOLOL-H[$Cr(NCS)_4$(Anilină)$_2$] (A) ŞI PROPRANOLOL-H[$Cr(NCS)_4$(Benztriazol)$_2$] (B)

Forma de determinare						
(A)				(B)		
Propran. mg (luat)	Propran. mg (găsit)	Eroare mg	Eroare (%)	Propran. mg (găsit)	Eroare mg	Eroare (%)
1.75	1.76	+0.01	0.57	1.77	0.02	1.14
3.50	3.52	+0.02	0.57	3.48	-0.02	0.57
5.25	5.28	+0.03	0.57	5.29	0.04	0.76
7.00	7.01	+0.01	0.14	6.99	-0.01	0.14
8.75	8.71	-0.04	0.46	8.72	-0.03	0.34
10.50	10.48	-0.02	0.19	10.53	0.03	0.29
14.00	14.01	+0.01	0.07	14.02	0.02	0.14
17.50	17.46	-0.04	0.23	17.47	-0.03	0.17
$X = 10.49$; $S = 1.17\ 10^{-2}$; $S^2 = 1.37\ 10^{-4}$; $t = 1.072$; $t_{n-1,\alpha} = 2.26$; $\alpha = 95\%$ $10.472 < 10.50 < 10.508$				$X = 10.51$; $S = 3.09\ 10^{-2}$; $S^2 = 9.55\ 10^{-4}$; $t = 0.923$; $t_{n-1,\alpha} = 2.26$; $\alpha = 95\%$ $10.482 < 10.50 < 10.538$		

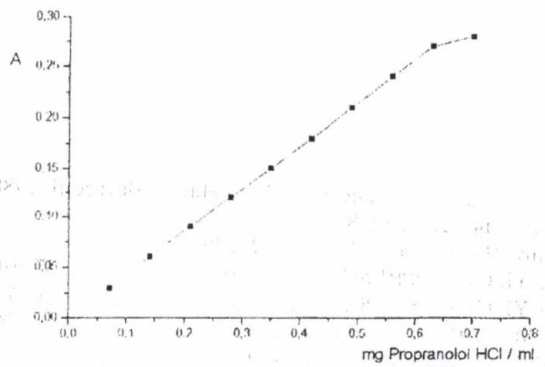


Fig. 1. Curba de calibrare pentru dozarea spectrometrică a propranololului sub formă de Propranolol-H-[$Cr(NCS)_4$(Anilina)$_2$]

Determinarea spectrometrică a propranololului sub formă de Propran-H-[$Cr(NCS)_4$(Anilină)$_2$] (A)

1,75-7,5 mg propranolol-HCl se acidulează cu câteva picături HCl 1:1 şi se precipită cu NH_4[$Cr(NCS)_4$(Anilină)$_2$]. Precipitatul se filtrează pe un creuzet G4, se spală de 2-3 ori cu câte 10 mL apă, după care se dizolvă într-un balon cotat de 25 mL şi se completează cu acetonă până la cotă. Se citeşte absorbanţa la 540 nm şi se constată că legea Lambert-Beer se respectă într-un domeniu de concentraţie cuprins între 0,07-0,63 mg propranolol-HCl / mL. Curba de calibrare este prezentată în figura 1.

Prelucrarea statistică a datelor spectrometrice s-a făcut prin metoda regresiei liniare [12] şi este prezentată în tabelul 6

Măsurătorile spectrometrice au fost efectuate cu ajutorul unui spectrometru SPECOL Karl Zeiss Jena.

Tabelul 6

DETERMINAREA SPECTROMETRICĂ A PROPRANOLOLULUI SUB FORMĂ DE PROPRANOLOL-H[Cr(NCS)$_4$(Benztriazol)$_2$] (B)

Nr. crt.	Propranolol luat (mg)	Propr. mg/ml	Absorbanta	Date statistice
1.	1.75	0.07	0.03	σ_x = 6.2250; σ_y = 0.2171; r = 1.00
2	3.50	0.14	0.06	
3.	5.25	0.21	0.09	X = - 0.00005 + 5.83335 Y
4.	7.00	0.28	0.12	
5	8.75	0.35	0.15	Y = 0.00003 + 0.17143 X
6	10.50	0.42	0.18	
7.	12.25	0.47	0.21	
8.	14.00	0.56	0.24	
9.	15.75	0.63	0.27	
10.	17.50	0.70	0.28	

Concluzii

-S-au elaborat trei metode noi de determinare a propranololului sub formă de Propran-H-[Cr(NCS)$_4$(Amină2].

- Prelucrarea statistică a rezultatelor experimentale a condus la concluzia că metodele elaborate sunt suficient de exacte, nu sunt afectate de erori statistice, comparativ cu alte metode întâlnite în literatură și sunt reproductibile.

Bibliografie

1. ONISCU, C., Chimia și tehnologia medicamentelor, Ed. Tehnică, București, 1988, p. 412
2. *** Farmacopeea Română, Ediția X, p. 1218
3. GĂNESCU, I., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chimie, **12**, 1967, p. 103
4. GĂNESCU, I., VARHELYI, Cs. și OPRESCU, D., J. Inorg. Nucl. Chem., **37**, 1975, p. 324
5. GĂNESCU, I., VARHELYI, Cs. și BOBOC, L., Monatshefte Chem., (Viena), **106**, 1975, p. 107
6. GĂNESCU, I., BOROȘ, M., PAPA, I. și PREDA, M., Z. Anorg. Allg. Chem., **547**, 1987, p. 225
7. GĂNESCU, I.și CHIRIGIU, L., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 5, 1993, p. 469
8. GĂNESCU, I.și VARHELYI, Cs., Archiv. Pharm., **318**, 1985, p. 30
9. ROESLER, J., Liebigs Ann. Chem., **141**, 1867, p. 189
10. DESMUCH, G. și JOSCHI, M., J. Analyt. Chem., **142**, 1969, p. 275
11. JOUDEN, W., Statistical Methods for Chemists, 2-nd Ed. John Wiley and Sons Inc., New York, 1955
12. BATUNER, J., POZIN, M., Metode matematice în Tehnică, Ed. Tehnică, București, 1956, p. 486

Intrat în redacție: 19 VI 1997

RODICA MARIANA ION
CRISTINA MANDRAVEL
CRISTIANA BERCU

Analiza spectrală a purității porfirinelor

C.Z.: 547.979.733

The porphyrins and metallo-phorphyrins's purity represent one of the most important aspect of these substances.
The results of different spectral methods used to determination the purity of the porphyrin and divalent metalloporphyrin (Mg, Pd, Cd, Zn, Co, Cu, Ni, Pb) are discussed in this paper.
The spectral methods: UV-Vis, IR spectroscopy, emission (fluorescence) spectroscopy, mass, and NMR large band spectrometry have been used in this study.

Porfirinele și derivații lor metalici ocupă un loc deosebit de important în cercetările actuale ale unor domenii ca: biochimia și fotomedicina [1], cataliza chimică și fotochimică [2], tehnologii neconvenționale de conversie și stocare a energiei solare [3-10], ecologie [11-15].

Pentru toate aceste domenii de aplicații, puritatea porfirinelor reprezintă criteriul esențial aplicat în selecția acestor compuși, pentru obținerea unor eficiențe ridicate și pentru o stabilitate termică și fotochimică îndelungată. În literatură sunt prezentate o varietate de tehnici de laborator utilizate pentru obținerea porfirinelor cu puritate avansată: cromatografia pe coloane cu silice [16], cu celuloză [17], cu alumină [18], recristalizări repetate din amestecuri: cloroform-metanol [19], tratare cu 2,3 dician-5,6 di-clorchinona [20].

Cu toate acestea, impuritățile cel mai des întâlnite și cel mai greu de înlăturat (tetrafenilclorina, fie baza liberă, fie complexată cu metale) continuă să creeze dificultăți în aplicațiile porfirinelor [21-23].

În această lucrare sunt prezentate unele metode spectrale ce permit identificarea și dozarea cantitativă a clorinelor. În acest sens, sunt utilizate tehnici spectrale ca: spectrometria UV-Vis, RM fluorescența, spectrometria de masă, spectrometria RMN de bandă largă.

Partea experimentală

Aparatura și tehnică de lucru

Spectrele de absorbție în UV și Vis s-au înregistrat cu un spectrofotometru SPECORD M 400, Carl Zeiss Jena cu A=0-5, prevăzut cu microprocesor și calculator. Cu acest aparat s-au înregistrat spectrele de absorbție în soluție, de reflexie difuză (pentru probe solide) și de fluorescență (în soluție).

Spectrele de absorbție în IR s-au înregistrat cu un spectrofotometru SPECORD M 80, Carl Zeiss Jena, cu T=0-100%, cu comandă asistată pe calculator. Tehnicile utilizate în acest caz au fost: de absorbție probe în film (realizat între ferestre de KBr) și pastile în KBr. Spectrele de fluorescență s-au înregistrat cu ajutorul unui spectrofluorimetru de tip Aminco-Bowman, cu incintă pentru probă la care culegerea radiației emise se face la 90° față de direcția de excitare. S-a lucrat la temperatura camerei.

Spectrele de masă atât pentru porfirine cât și pentru metaloporfirine, dar și pentru produșii lor de fotodegradare, s-au înregistrat cu un spectrometru de masă 70-SE, model 4892 Hewlett-Packard cuplat cu

Dr. chim. RODICA-MARIANA ION, S.C. Zecasin S.A. București; prof. dr. CRISTINA MANDRAVEL, Universitatea București, Facultatea de Chimie, ing. CRISTIANA BERCU, ICECHIM București

un cromatograf de gaz cu coloana capilară fused silica.

Spectrele de RMN de bandă largă s-au înregistrat cu un aparat IFA-T-71, analizând numai pulberi ale porfirinelor studiate.

Materiale utilizate

Porfirinele studiate s-au sintetizat și purificat în laborator după metode proprii sau expuse în literatură [21-30].

Ca solvent de lucru s-au utilizat:

- benzen (Reactivul București), liber de tiofen, uscat pe sodiu metalic și site moleculare;
- tetraclorură de carbon (Reactivul București), spălată cu acid sulfuric, neutralizată cu hidroxid de potasiu și distilată pe clorura de calciu.

Rezultate și discuții

Specificitatea spectrelor de absorbție ale porfirinelor și metaloporfirinelor constituie cea mai utilă și importantă proprietate a lor. Porfirinele și derivații lor metalici posedă drept caracteristică fizică importantă o serie de benzi de absorbție în domeniul vizibil, bine definite și intense [31-34].

Spectrul de absorbție în vizibil al tetraarilporfirinelor poate constitui un criteriu de apreciere calitativă și cantitativă a purității lor, [35-37].

Având în vedere că din procesul de sinteză al TPP se obține un procent de tetrafenilclorină (TPC), acesta din urmă constituie agentul principal de impurificare și cel mai dificil de înlăturat al TPP, [38], (fig. 1).

Spectrul de absorbție al TPP constă dintr-o bandă Soret (situată la aproximativ 420 nm) și o serie de patru benzi a căror intensitate variază în ordinea IV>III>II>I (porfirina aetio), numerotarea benzilor fiind făcută în sensul micșorării lungimii de undă, [39-42].

În figura 2 sunt prezentate spectrele de absorbție ale TPP pură și impurificată cu diferite procente de TPC. Probele de TPP impurificate cu TPC sunt caracterizate de creșterea intensității benzii I (646 nm) și de o deplasare a acesteia către lungimi de undă mai mari (cu 3-4 nm). Preluând din literatură un test de evaluare a TPC din TPP [38], s-au calculat procentele de TPC din probe de TPP purificată pe diverse căi (tabelul 1). Astfel, cunoscându-se faptul că raportul extincțiilor benzilor de la 646 și 485 nm este unitar în cazul TPP, orice creștere a acestui raport este o măsură a impurificării cu TPC.

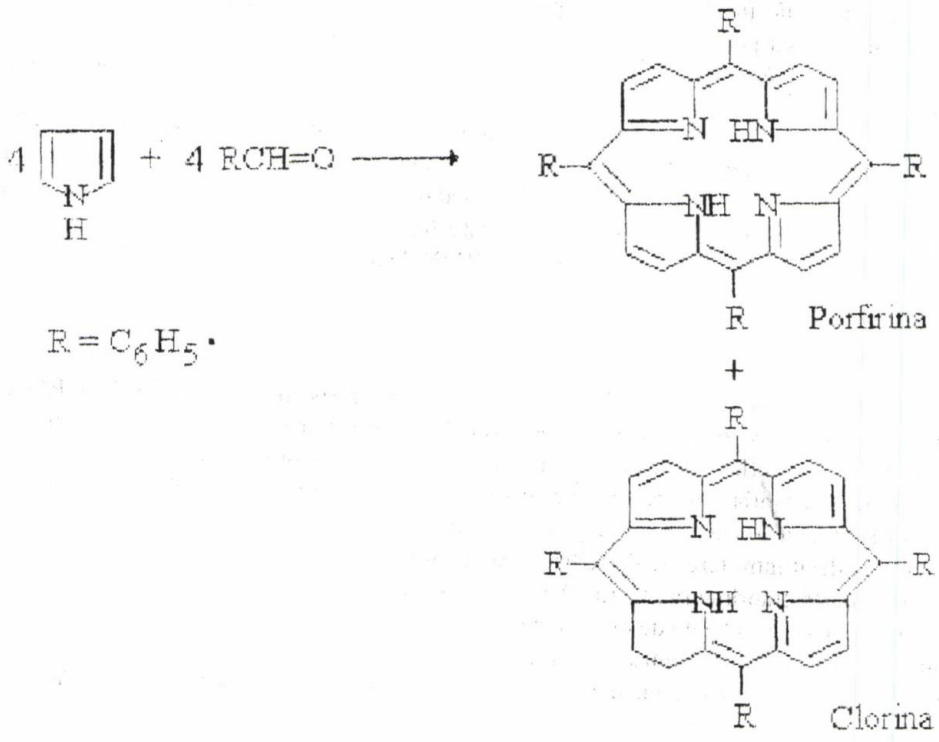


Fig. 1. Schema reacției de sinteză a tetrafenilporfirinei (TPP) și a tetrafenilclorinei

Tabelul 1

CALCULUL VALORILOR DE TPC DIN TPP PURIFICATĂ PRIN DIFERITE METODE

Nr. crt.	Proba	Metoda de purificare	Conținutul de TPC, %
1	TPP-1	nepurificat	9,91
2	TPP-2	spălare cu metanol	2,13
3	TPP-3	cromatografic, cu Al_2O_3	2,71
4	TPP-4	tratare cu DDQ	0,44

Tabelul 2

POZIȚIILE BENZILOR CORESPUNZĂTOARE TPC-Me,
DIN SPECTRELE COMPUȘILOR TPP-Me STUDIAȚI

Porfirina	Lungimea de undă, nm	
	Literatură	Experiment
TPP-Mg	626	661
TPP-Zn	620	658
TPP-Pb	-	662
TPP-Pd	-	658
TPP-Ni	-	658
TPP-Co	613	658
TPP-Cd	619	657
TPP-Sn	623	641
TPP-Cu	620	661

Purificarea cu DDQ a probelor de TPP s-a dovedit a fi cea mai eficientă metodă pentru îndepărtarea clorinei. Dacă în sinteza derivaților metalici se pornește de la TPP purificat cu DDQ, se obțin complecși metalici ai TPP cu puritate avansată.

În spectrele derivaților metalici ai TPP cu ioni divalenți, în afara benzii Soret (410 nm) se observă distinct două benzi în domeniul 500-700 nm, denumite α și β [43]. La toți derivații porfirinici, dacă metaloporfirinele se obțin din TPP impurificat cu TPC, în spectrul de absorbție în vizibil poate apare suplimentar și o bandă de mică intensitate, situată în jurul valorii de 650 nm. Această bandă poate fi atribuită fără dubiu metalotetrafenilclorinelor corespunzătoare. În tabelul 2 sunt prezentate valorile lungimilor de undă corespunzătoare benzilor atribuite metalotetrafenilclorinelor.

Studiul spectrofotometric al porfirinelor prin spectrofotometrie de absorbție în domeniul vizibil a relevat faptul că în urma sintezei de laborator a acestor compuși, singura impuritate detectabilă prin această tehnică spectrală este clorina (fie ca bază liberă, fie complexată cu metalele respective). Dacă în spectrele de absorbție în vizibil se observă benzi deplasate cu 10-40 nm (în experimente față de literatură), se datorează și faptului că dacă TPP introdus în sinteză conține un anumit procent de TPC, iar acesta din urmă nu reacționează în totalitate cu sarea introdusă în reacție pentru formarea de complex metalic porfirinic. Deci în produsul de reacție se vor identifica atât metaloporfirinat al metalului dorit, dar și metaloclorinatul aceluiași metal, și TPC nereacționat. Acest lucru s-a evidențiat prin efectuarea unor separări pe coloana cromatografică cu alumina Brockmann de tip I, care nu conține nici un procent de apă. Pe coloana realizată experimental, s-au obținut la distanțe sesizabile cele trei inele specifice: primul pentru TPC rămasă nereacționată, apoi al doilea inel distanțat la 1,5 cm, cel al metaloclorinatului respectiv și, în

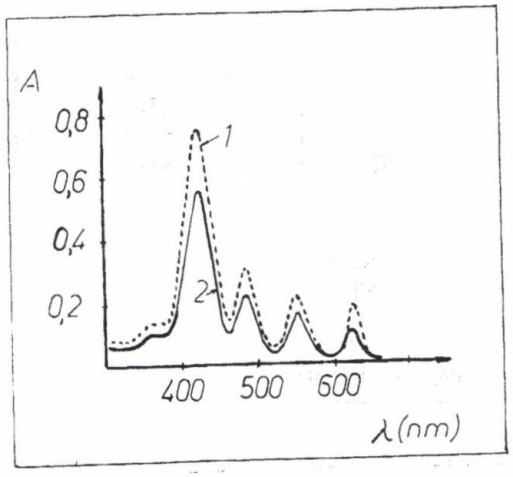


Fig. 2. Spectrele de absorbție în vizibil ale TPP nepurificat (1) și TPP purificat cu DDQ (2)

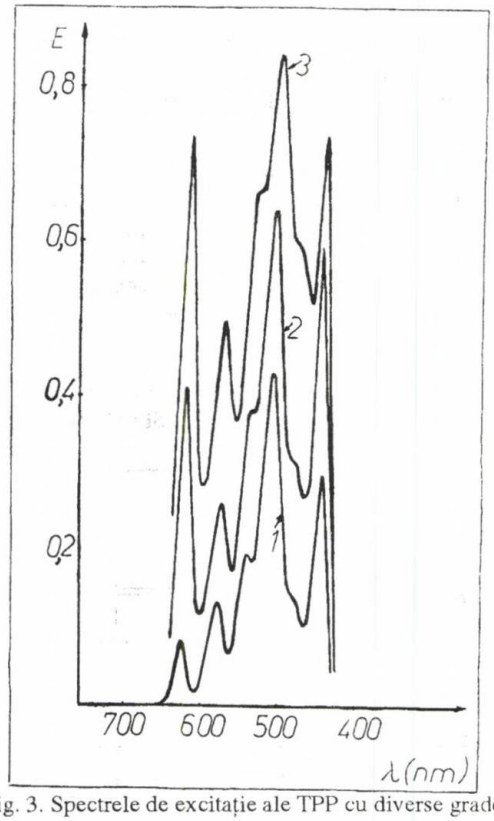


Fig. 3. Spectrele de excitație ale TPP cu diverse grade de puritate (măsurată în procente de TCP): 1-0,44% TCP; 2-2,13%; 3-2,71% TPC

cele din urmă (cu viteza de migrare cea mai mare), cel al metaloporfirinatului metalului ce se dorește să se obțină din sinteză. Prin eluare cu tricloretilena, cele trei inele au fost extrase de pe coloană și analizate spectrofotometric.

Impurificarea cu clorină a TPP și a complecșilor săi metalici se poate controla și prin intermediul spectrelor de emisie [44]. Astfel, spectrele de excitație ale TPP concordă foarte bine cu spectrele de absorbție (fig. 3). Comparând spectrele de excitație a mai multor probe de TPP, impurificate cu diferite procente de TPC, se remarcă diferențe în cazul benzii situate la lungimea de undă cea mai mare. Creșterea procentului de TPC este însoțită de apariția unei deplasări batocrome de 4-5 nm, precum și de o creștere a intensității relative a benzii amintite.

Spectrele de fluorescență ale TPP se obțin folosindu-se fie radiația din ultraviolet cu lungimea de undă de 254 nm, fie cea din vizibil cu lungimea de undă de 550 nm. Cu toate că și TPC este fluorescentă, în spectrele de emisie ale TPP nu pot fi decelate maxime de emisie specifice acestei impurități, deoarece lungimea de undă la care are loc fluorescența TPC se află în același domeniu cu cea a TPP (650 nm).

Identificarea clorinei se poate realiza și prin spectroscopie de absorbție în IR. În literatură [45], banda de la 1605 cm^{-1} este considerată drept banda caracteristică pentru nucleul de clorină. În cazul probelor de TPP studiate ca și ale celei de TPC preluate din literatură, le este comună încă o bandă puternică, situată la 1160-1166 cm^{-1} și o bandă slabă, situată la 1062-1065 cm^{-1}. De asemenea, la complecșii metalici ai TPP, în domeniul 1600-1620 cm^{-1} apare o bandă puternică.

În tabelul 3 sunt prezentate valorile frecvențelor IR specifice clorinelor, din metaloporfirinele studiate.

În sprijinul afirmațiilor făcute, vin și datele de spectrometrie RMN de bandă largă. Din aceste determinări trebuie să se țină cont de următoarele mărimi:

ΔH_2^2 = mobilitatea sistemului rețelei;

T_{2a} = mobilitatea protonilor responsabili de componenta largă;

a/c = aportul fazei mobile.

Tabelul 3

VALORILE NUMERELOR DE UNDĂ CORESPUNZĂTOARE BENZILOR DE ABSORBȚIE ATRIBUITE TPC-Me DIN PROBELE DE TPP-Me STUDIATE

Porfirina	Frecvența, cm^{-1}		
TPP-Mg	1587	1167	1053
TPP-Zn	1583	1167	1060
TPP-Cu	1587	1171	1067
TPP-Cd	1587	1173	1060
TPP-Pb	1587	1173	1060
TPP-Pd	1587	1169	1067
TPP-Sn	1588	1167	1060
TPP-Ni	1587	1167	1067
TPP-Co	1593	1169	1069

Tabelul 4

VAARIANTA CÂMPULUI MAGNETIC LOCAL LA METALOPORFIRINAȚI CU GRADE DIFERITE DE IMPURIFICARE CU TPC-Me

Porfirina	TPC-Me, %	H_{local} ,Gauss
$TPPH_2$	0,12	0
TPPMg	0,06	0
TPPCd	0,07	0
TPPNi	0,15	1,60
TPPPb	0,123	1,92
TPPZn	0,145	2,87
TPPCu	0,23	3,19
TPPCo	0,45	-9,58
TPPPd	0,56	-4,47

Pentru porfirinele baze libere, protonii cei mai afectați de "curentul de ciclu" sunt protonii NH pirolici și protonii punților metinice. Deplasarea observată spre câmpuri mici se atribuie unei agregări paralele a ciclurilor tetrapirolice, agregare datorată interacției electrostatice între electronii π delocalizați de la fiecare ciclu tetrapirolic. Prin prezența TPC sau a metaloclorinatului respectiv ca impuritate în probă, spectrul RMN de bandă largă prezintă o lărgire a benzilor, deoarece apare o reducere a efectului curentului de ciclu. Acesta este cauzat de gradul ridicat de hidrogenare întâlnit în clorine și de întrerupere a drumului conjugării față de cel din porfirine [46]. Așa se pot explica valorile mai mici ale H_{loc}.

Din analiza tabelului 4, se observă că la introducerea metalului în cavitatea porfirinică, apare o mobilizare a ciclului.

În cazul complecșilor porfirinici cu metale, apariția unei legături simple suplimentare (ca în cazul clorinei) conduce la o împachetare defectuoasă, ceea ce se observă și din valorile ΔH_2^2 mai mici cu un ordin de mărime decât la restul metaloporfirinelor (tabelul 5 și 6).

Tabelul 5
REZULTATELE SPECTROSCOPIEI RMN PENTRU METALOPORFIRINE

Porfirina	ΔH_2^2, G	T_{2a}	T_{2b}	a/c	ΔH_{10c}, G
TPPZn	122,44	3,84	2,21	0,465	2,87
TPPMg	188,94	3,69	1,81	0,567	0
TPPCd	140,84	5,54	1,99	0,394	0
TPPPb	146,31	6,83	1,76	0,281	1,92
TPPPd	589,70	8,31	2,03	0,304	-4,47
TPPNi	1431,00	8,67	1,96	0,146	1,60
TPPCo	119,01	3,38	2,29	0,198	-9,58
TPPCu	169,33	8,67	2,24	0,130	3,19

Tabelul 6
VALORILE PARAMETRILOR RMN DE BANDĂ LARGĂ PENTRU METALOPORFIRINAȚI IMPURIFICAȚI CU CLORINE

Metaloporfirinat	H_{loc}	a/c	ΔH_2^2	TPC-Me, %
TPP-Mg	0	0,567	188,94	0,123
TPP-Mg	0,06	0,445	198,65	0,06
TPP-Mg	0,14	0,388	205	0,03

Tabelul 7
PARAMETRII PORFIRINICI DEDUȘI DIN SPECTRELE DE MASĂ

Porfirina	Configurația electronului de valență al metalului	Electronegativitatea Pauling a metalului	Indicele de stabilitate Buchler	$\frac{\Sigma F^{2+}}{\Sigma F^{+}}$
MgTPP	$3s^2$	1,2	3,928	3,555
ZnTPP	$4s^2$	1,6	4,600	4,833
CdTPP	$4d^{10}5s^2$	1,46	3,010	-
PdTPP	$4d^{10}$	1,35	-	-
CoTPP	$3d^74s^2$	1,8	5,175	3,457
PbTPP	$6s^26p^2$	1,55	2,561	-
NiTPP	$3d^84s^2$	1,8	5,319	3,133
CuTPP	$3d^{10}4s^1$	2	5,910	5,986

Totodată în această lucrare, s-au studiat pentru prima dată în literatură spectrele de masă ale porfirinelor din seria TPP (baze libere sau metalocomplecși).

Părerile literaturii, [47, 48], în legătură cu demetalarea sau păstrarea metalului central în cursul procesului de sinteză, sunt controversate. În prezenta lucrare s-a demonstrat că metalul central se păstrează în cavitatea porfirinică, fapt constatat prin calcularea abundenței ionilor fragment dicationi și monocationi ($\Sigma F^{2+} / \Sigma F^{+}$).

Pentru toate metaloporfirinele abundența ionilor-fragment dication este majoritară, deoarece localizarea de sarcină este mai mare pe metalul central și orientează distribuția de sarcină la periferia macrociclului porfirinic, conducând în acest fel la intensificarea fragmentării substituenților periferici. În afara acestui parametru din spectrele de masă se calculează indicele de stabilitate al complecșilor divalenți porfirinici. Cu cât acesta este mai mic, cu atât este mai reactivă porfirina respectivă (mai susceptibilă la demetalare). Aceste reguli sunt valabile numai pentru porfirine complexate cu metale divalente (tabelul 7).

Toate aceste rezultate se suprapun foarte bine peste rezultatele de la reacția de sinteză: cu cât indicele de stabilitate este mai mic produsul se demetalează mai repede și se și transformă mai repede în

clorina respectivă. Toate aceste date s-au regăsit și prin spectrele de masă realizate experimental.

Concluzii

Studiul efectuat a demonstrat posibilitatea de a decela calitativ și cantitativ atât prezența clorinei în TPP cât și a metaloclorinei în metalocomplecșii corespunzători ai TPP. Evaluarea clorinei s-a realizat prin tehnici spectrale adecvate: spectrofotometria de absorbție în vizibil, IR, spectrofotometria de emisie și de masă, RMN de bandă largă.

Analiza spectrelor de absorbție în vizibil a condus la obținerea unor informații privind puritatea probelor. Purificarea TPP cu DDQ s-a dovedit a fi cea mai indicată pentru îndepărtarea clorinei în procesul de sinteză a TPP.

De asemenea, spectrele de excitație s-au dovedit utile în stabilirea gradului de puritate a probelor.

Spectrele de absorbție în IR, RMN de bandă largă dar și cele de masă au confirmat calitativ prezența clorinei ca impurificant în TPP și în metalocomplecșii săi.

Bibliografie

1. JORI, G.J., Photochem. Photobiol., A. Chem., **62**, nr. 3, 1992, p. 371
2. HOLM, R.H., Chem. Rev., **87**, 1987, p. 1401
3. TEODORESCU, L., ION, R.M., MOCANU, E., CULEȚU, H., BĂDICA, D. și BELSADSKI, M., Rev. Chim. (București), **39**, nr. 2, 1988, p. 132
4. ION, R.M., Solar Energy in Romania, **2**, nr. 1-2, 1993, p. 129
5. ION, R.M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 9, 1994, p. 327
6. ION, R.M., PANDELE, L. și FARA, V.L., Solar Energy for Sustainable Development, **3**, nr. 1-2, 1994, p. 59
7. TEODORESCU, L, ION, R.M., ZAIDES, E., NIȚĂ, I.,BĂDICA, D. și OLAR, L., Brevet RO, 105, 1991, p. 117
8. ONCESCU, T. și IONESCU, S.G., Conversie fotochimică și stocare de energie solară, Ed. Academiei. RSR, 1985
9. SASSE, W.H.F., Solar power and fuels, ed. J.R. Bolton, Acad. Press, N.Y., 8, 1977
10. CONNOLLY, J.S. și TURNER, J.A., Status and Prospects for solar photochemistry, 73, 1983
11. ION, M.R., Solar Energy for Sustainable Development, **3**, nr. 1-2, 1994, p. 81
12. FOX, M.A. și CHANON, M., Photoinduced Electron Transfer, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1988
13. FINLAYSON-PITTS, B.J. și PITTS, J.N. Jr., Atmospheric Chemistry-Fundamentals and Thechniques, Acad. Press, N.Y., 1985
14. FRANK, R. și RAU, H., Ecotoxicol, Environ. Saf., **19**, 1990, p. 55
15. SCHNABEL, W., Polymer degradation, Akademieverlag, Berlin, **132**, 1981
16. LITTLE, R.G., ANTON, J. A., LOACH,J. și ILBERTS, J., J. Heterocycl. Chem., **12**, 1975, p. 343
17. FALK, J.E., Porphyrins and metalo-porphyrins, Acad. Press, N.Y., 1967
18. ROCHA GONSALVES , A.M.d'A, PEREIRA, M.M., J. Heterocyclic Chem., **22**, 1985, p. 931
19. BADGER, C.M., JAMES, R.A. și LASLETT, R.L., Australian J. Chem., **19**, 1964, p. 1928
20. ROUSSEAU, K., DOLPHIN, D., Tetr. Lett., **48**, 1974, p. 4251
21. MILLER, J.R. și DOROUGH, G.D., J. Amer. Chem. Soc., **74**, nr. 20, 1952, p. 3977
22. DOROUGH, G.D. și HUENEKENS, F.M., J. Amer. Chem. Soc., **74**, nr. 20, 1952, p. 3974
23. BALL, R.H.R., DOROUGH, G.D. și CALVIN, M., J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1946, p. 2279
24. ROTHEMUND, P. și MENOTTI, A.R., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 1808
25. DOROUGH, G.D., MILLER, J.R. și HENNEKENS, F.M., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 4315
26. ADLER, A.D., J. Amer. Chem. Soc., **86**, nr. 5, 1964, p. 3145
27. ADLER, A.D., J. Org. Chem., **32**, 1976, p. 476
28. HAMBRIGHT, Coord. Chem. Rev., **6**, 1971, p. 247
29. LONGO, F., J. Heterocyclic Chem., **12**, nr. 6, 1975, p. 1305
30. SMITH, G.F., J. Chem. Soc., 1954, p. 3845
31. WILLIAMS, R.P.R., Chem. Rev., **56**, 1956, p. 2999
32. KOBAYASHI, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, nr. 2, 1972, p. 450
33. ABRAHAM, R.J., BARNETT, G.H. J. Chem. Soc. Perkin. Trans, **I**, nr. 18, 1973, p 2142
34. DOLPHIN, D., The porphyrins, Acad. Press. N.Y., **II**, 1979
35. BADGER, G.M., JONES, R.A. și LASLET, R.L., Aust. J. Chem., **17**, 1964, p. 1022
36. ION, R.M., MADRAVEL, C. și STIRBET, A., Simpozion ICECHIM, 1988
37. ION, R.M., TEODORESCU, L. și STIRBET, A., Al III-lea Congres de Chimie, 1988
38. BADGER, G.M., JONES, R.A. și LASLET, R.L., Aust. J. Chem., 17, 1964, p. 1022
39. PLATT, K.R., Radiation Biology, **III**, 1959, p. 5
40. SEELY, G.R., J. Chem. Phys., **27**, 1957, p. 125
41. GOUTERMAN, M., J. Chem. Phys., **30**, 1959, p. 5
42. WEISS, C. și KOBAYASKI, M., și GOUTERMAN, M., J. Mol. Spectr., **16**, 1965, p. 415
43. WETHERELL, H.R., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 4517
44. ION, R.M., Teză de Doctorat, Universitatea București, 1995
45. ION, R.M., MANDRAVEL, C. și LICSANDRU, D., South. Braz. Chem. Soc., **2**, 1994, p. 87
46. CHEN, I., J. Mol. Spectr., **23**, 1967, p. 144
47. BEATO, B.D., YOST, R.A., MARTIN, J. și QUIRKE, E., Org. Mass. Spectr., **24**, 1989, p. 875
48. DOLPHIN, D., Porphyrins, **III**, Acad. Press, N.Y., 1987

Intrat în redacție: 23 VIII 1995

ALECSANDRU PAVEL
DORIN POPESCU

Disponibilitatea de capacitate portantă a reactoarelor de alchilare I.

C.Z.: 66.023

This paper presents the theoretical analysis, based on the finite elements method (FEM), for the stress-strain states developed in the critical, or the so-called "hot" areas of the alkylation reactors. The hypothesis of the linear-elastic behaviour of the material "in situ" was accepted, taking into account the inside uniform manometer pressure.

Within the geometrical and mechanical structure symmetry, the numerical simulation was done with a package of original calculation programmes, developed by using the axial symmetrical triangular lineary finite element.

Since the technological operation of the reactors takes place in the high temperatures range, the analysis was completed with an approximate evaluation of the thermal stress level.

The concentrating effects were quantified using the mechanical stresses elastic concentration.

Studiul prezent a fost solicitat Departamentului de Fiabilitate şi Securitate Industrială de la Universitatea "Petrol-Gaze" din Ploieşti de către S.C. CAROM S.A. din Oneşti, în vederea reabilitării şi redestinării unor reactoare tehnologice DETOL ca reactoare de alchilare.

Fundamentat pe datele existente în Cartea Recipientului şi pe datele, prescripţiile şi recomandările furnizate prin literatura de specialitate consacrată, studiul abordează următoarele aspecte: analiza teoretică, fundamentată pe metoda elementelor finite (MEF), a stărilor de solicitare dezvoltate în zonele "fierbinţi" ale reactoarelor nominalizate (fig. 1 şi 2); analiza numerică privind nivelul presurizării interioare manometrice la încercarea de presiune hidraulică; analiza numerică predictivă privind disponibilitatea de capacitate portantă în circumstanţe de temperatură cu fluaj şi de oboseală termooligociclică.

Analiza teoretică, fundamentată pe simularea numerică prin MEF, a stărilor de solicitare dezvoltate în zonele "fierbinţi" ale reactoarelor de alchilare

Datele iniţiale

Schema constructivă a unui reactor de alchilare este redată în figura 1. Se constată că reactoarele în discuţie prezintă - fiecare - câte două zone "fierbinţi", la nivelul cărora discontinuităţile geometrico-structurale majore (respectiv modificările de profil geometric şi variaţiile de grosime de perete) induc - în circumstanţele manifestării efectului de contur - concentrări de tensiuni mecanice semificative. Aceste zone critice sunt următoarele (fig. 2): *a* - joncţiunea dintre mantaua cilindrică şi fundul semisferic (superior sau inferior) şi, respectiv, *b* - zona de îmbinare dintre fundul semisferic (superior sau inferior) şi racordul de legătură dintre corpul reactoarelor şi capacul elipsoidal (superior, respectiv inferior) de închidere. Principalele caracteristici tehnice ale reactoarelor se găsesc în tabelul 1.

Ţinând seama de caracteristicile tehnice ale reactoarelor, analiza a avut în vedere atât regimul de reacţie - acesta implicând circumstanţe de calcul în care presiunea manometrică interioară de calcul este $p=p_c$=45 bar=4,5 MPa, la o temperatură de calcul a peretelui metalic $t=t_c$=300°C=, cât şi regimul de regenerare-activare, situaţie în care presiunea manometrică interioară de calcul este $p=p_c$=10 bar=1,0 MPa, la o temperatură de calcul a peretelui metalic $t=t_c$=500°C.

Cuantificarea efectelor concentratoare a fost efectuată utilizând metoda elementelor finite (MEF), în condiţiile în care materialul pus în operă a fost solicitat numai în domeniul comportării sale liniar-elastice.

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL şi conf. dr. ing. DORIN POPESCU Universitatea "Petrol-Gaze" Ploieşti

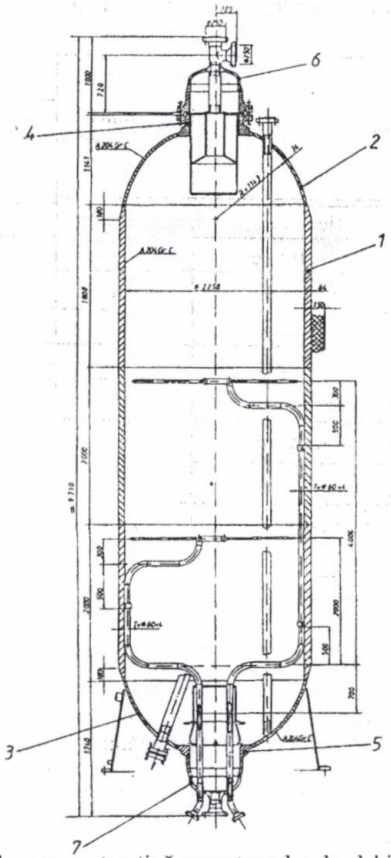


Fig. 1. Schema constructivă a reactoarelor de alchilare: 1-mantaua cilindrică; 2-fundul semisferic superior; 3-fundul semisferic inferior; 4-racordul de legătură dintre corp și capacul de închidere superior; 5-racordul de legătură dintre corp și capacul de închidere inferior; 6-capacul de închidere superior; 7-capacul de închidere inferior.

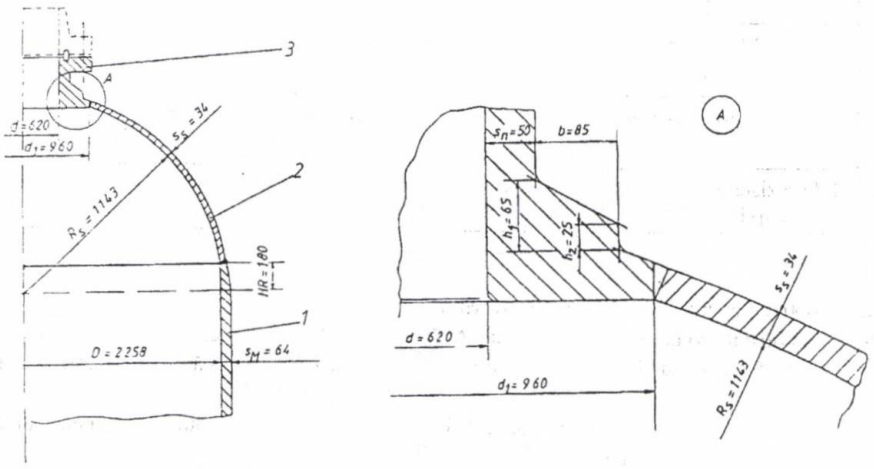


Fig. 2. Configurațiile constructive ale zonelor "fierbinți" specifice reactoarelor de alchilare: 1-mantaua cilindrică; 2-fundul semisferic; 3-racordul de legătură cu capacul elipsoidal superior de închidere.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI TEHNICE ALE REACTORULUI DE ALCHILARE

Denumirea caracteristicii		Unitatea de măsură	Valoarea	
			Mantaua cilindrică și fundurile semisferice	Racordurile de legătură dintre corp și capac
Mediul de lucru	Regimul de reacție	-	Benzen + propilenă + IPB	
	Regimul de regenerare - activare	-	Aer + abur sau aer	
Presiunea de încercare hidraulică, p_h		bar	85	
Presiunea de calcul, $p=p_c$	Regimul de reacție	bar	45	
	Regimul de regenerare-activare	bar	10	
Temperatura de calcul, $t=t_c$	Regimul de reacție	°C	300	
	Regimul de regenerare-activare	°C	500	
Materialul de bază	Marca	-	A 204 Gr. C	A 182 Gr. F1
	Rezistența minimă la rupere, la t_n=+20°C, $\sigma_r^{20}=R_m$ [1)]	N/mm^2	517,10	482,63
	Limita tehnică de curgere, la t_n=+20°C, $\sigma_c^{20}=R_{0,2}$ [1)]	N/mm^2	296,47	275,79
	Limita tehnică de curgere, la t_c=+300°C, $\sigma_c^t=R^t_{0,2}$ [1)]	N/mm^2	245,00	227,50
	Limita tehnică de curgere, la t_c=+500°C, $\sigma_c=R^t_{0,2}$ [1)]	N/mm^2	201,50	187,50
	Tensiunea admisibilă de calcul, la t_c=+300°C, $\sigma_c^t=R^t_{0,2}$ [2)]	N/mm^2	163,00	151,60
	Tensiunea admisibilă de calcul, la t_c=+500°C, σ_a^t [2)]	N/mm^2	56,67	56,67
	Modulul de elasticitate longitudinal, la t_c=+300°C, E^t [1)]	N/mm^2	$1,90.10^5$	
	Modulul de elasticitate longitudinal, la t_c=+500°C, E^t [1)]	N/mm^2	$1,69.10^5$	
	Coeficientul contracției transversale (al lui Poisson), μ	-	0,3	
	Dilativitatea liniară medie, la t_c=+300°C, α^t [3)]	grd^{-1}	$1,290\text{-}10^{-5}$	
	Dilativitatea liniară medie, la t_c=+500°C, α^t [3)]	grd^{-1}	$1,429.10^{-5}$	
Coeficientul de rezistență al îmbinărilor sudate cap la cap, φ		-	0,85	

1) Valoare normată, potrivit codului nord-american ASMF [12];

2) Stabilită/calculată potrivit codului nord-american ASME [12]. Valoarea tensiunii admisibile de calcul, la t_c=+500°C, nu se regăsește în codul [12], motiv pentru care această caracteristică a fost stabilită potrivit datelor furnizate de lucrarea [1];

3) Valoarea normată, potrivit codului nord-american ASME [12], pentru intervalul de temperatură cuprins între t_n=+20°C și temperatura de calcul nominalizată, t_c;

Notă: Ediții diferite ale codului nord-american ASME [12] menționează caracteristici fizico (elasto)mecanice ale materialelor de bază (oțeluri) cu valori ameliorate în sensul evoluției calendarstice.

Tabelul 2

FORMULELE DE CALCUL ŞI VALORILE TENSIUNILOR MECANICE NORMALE (ECHIVALENTE) NOMINALE, CARACTERISTICE PRINCIPALELOR COMPONENTE STRUCTURALE ALE REACTOARELOR DE ALCHILARE

Componenta structurală	Simbolul	Formula de calcul	Unitatea de măsură	Valoarea	
				RR[1)]	RRA[2)]
Mantaua cilindrică	$\sigma_{nom,M}$	$\sigma_{nom,M} = p(D+s_M)/(2s_M)$	N/mm^2	81,63	18,14
Fundul semisferic	$\sigma_{nom,S}$	$\sigma_{nom,S} = p(R_S+s_S/2)/(2s_S)$	N/mm^2	76,76	17,06
Porţiunea neconsolidată a ştuţului cilindric	$\sigma_{nom,n}$	$\sigma_{nom,n} = p[2\beta_n^2/(\beta_n^2-1)]$	N/mm^2	34,82	7,74

1) RR - regimul de reacţie
2) RRA - regimul de regenerare-activare

Evaluarea tensiunilor mecanice echivalente nominale

Atât mantaua cilindrică, cât şi fundul semisferic, sunt structuri de tipul învelişurilor de revoluţie cu perete subţire, întrucât simplexurile dimensionale caracteristice nu depăşesc limita convenţională de 0,1 [7], respectiv:

$$\beta_M = 2s_M/D = 2 \cdot 64 / 2258 = 0{,}0567;\ \beta_S = s_S/R_S = 34/1143 = 0{,}0297. \quad (1)$$

În schimb, porţiunea neconsolidată a ştuţului cilindric, aferent racordului de legătură dintre corpul reactoarelor şi capacul elipsoidal de închidere, constituie o tubulatură cilindrică circulară cu perete gros, întrucât

$$\beta_n = (d+2s_n) / d = (620+2.50) / 620 = 1{,}1613 > 1{,}1000. \quad (2)$$

În aceste circumstante, tensiunile mecanice normale (echivalente) nominale, caracteristice mantalei cilindrice şi fundului semisferic, dezvoltate în condiţiile solicitării acestora în regimul de "membrană" caracteristic presurizării interioare uniforme, se calculează potrivit preceptelor teoriei fără momente a învelişurilor de revoluţie cu perete subţire [7], valorile lor regăsindu-se în tabelul 2. Tensiunea mecanică normală (echivalentă) nominală, caracteristică porţiunii neconsolidate a ştuţului cilindric, dezvoltată în circumstanţele presurizării interioare uniforme a acestuia, corespunde suprafeţei interioare a peretelui tubulaturii cilindrice în discuţie şi se calculează potrivit teoriei corpurilor cilindrice cave, cu perete gros [13], valorile corespunzătoare celor două regimuri de lucru considerate fiind cele existente în acelaşi tabel 2.

Se constată, astfel, că, pentru ambele regimuri de exploatare tehnologică, valorile tensiunilor normale nominale sunt cu mult mai inferioare tensiunilor admisibile de calcul, respectiv:

$$\begin{aligned} &\varphi\sigma^t_{a,M} / \sigma_{nom,M} = 0{,}85 \cdot 163{,}00 / 81{,}63 = 1{,}6972 >> 1{,}0000; \\ &\varphi\sigma^t_{a,S} / \sigma_{nom,S} = 0{,}85 \cdot 163{,}00 / 76{,}76 = 1{,}8049 >> 1{,}0000; \\ &\sigma^t_{a,n} / \sigma_{nom,n} = 151{,}60 / 34{,}82 = 4{,}3538 >> 1{,}0000, \end{aligned} \quad (3.1)$$

în cazul regimului de reacţie şi

$$\begin{aligned} &\varphi\sigma^t_{a,M} / \sigma_{nom,M} = 0{,}85 \cdot 56{,}67 / 18{,}14 = 2{,}6554 >> 1{,}0000; \\ &\varphi\sigma^t_{a,S} / \sigma_{nom,S} = 0{,}85 \cdot 56{,}67 / 17{,}06 = 2{,}8235 >> 1{,}0000; \\ &\sigma^t_{a,n} / \sigma_{nom,n} = 56{,}67 / 7{,}74 = 7{,}3217 >> 1{,}0000 \end{aligned} \quad (3.2)$$

în situaţia regimului de regenerare-activare.

Stările de tensiuni mecanice induse de presurizarea interioară uniformă

Schemele modelării prin elemente finite corespunzătoare celor două zone "fierbinţi" ale reactoarelor de alchilare, sunt redate în figurile 3 şi 4. În cazul joncţiunii "manta cilindrică-fund semisferic", porţiunea de structură, reţinută pentru analiză, a fost discretizată într-o reţă de 718 noduri şi 1167 de elemente finite axial-simetrice triunghiulare liniare; numărul total de necunoscute (deplasări nodale radiale şi logitudinale/axiale) a fost de 1425, pentru o lăţime a semibenzii matricei globale de rigiditate de 16 coloane (linii). Joncţiunea "fund semisferic - ştuţ cilindric" a fost discretizată într-o reţea

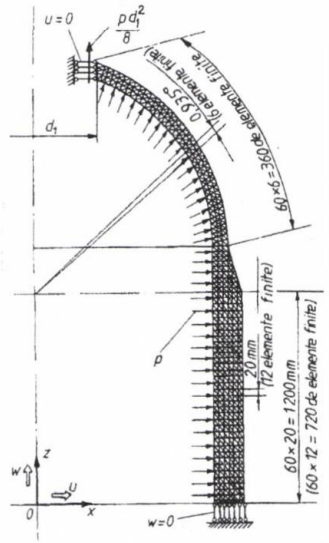


Fig. 3. Schema modelării prin MEF a joncțiunii "manta cilindrică - fund semisferic".

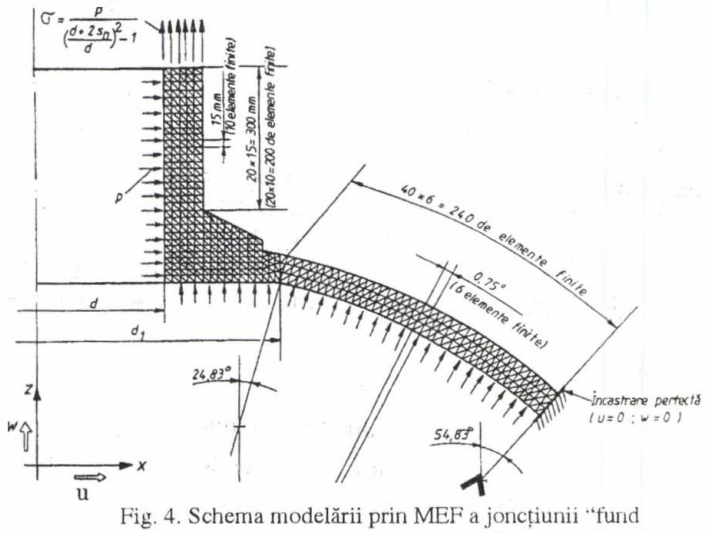


Fig. 4. Schema modelării prin MEF a joncțiunii "fund semisferic - ștuț cilindric".

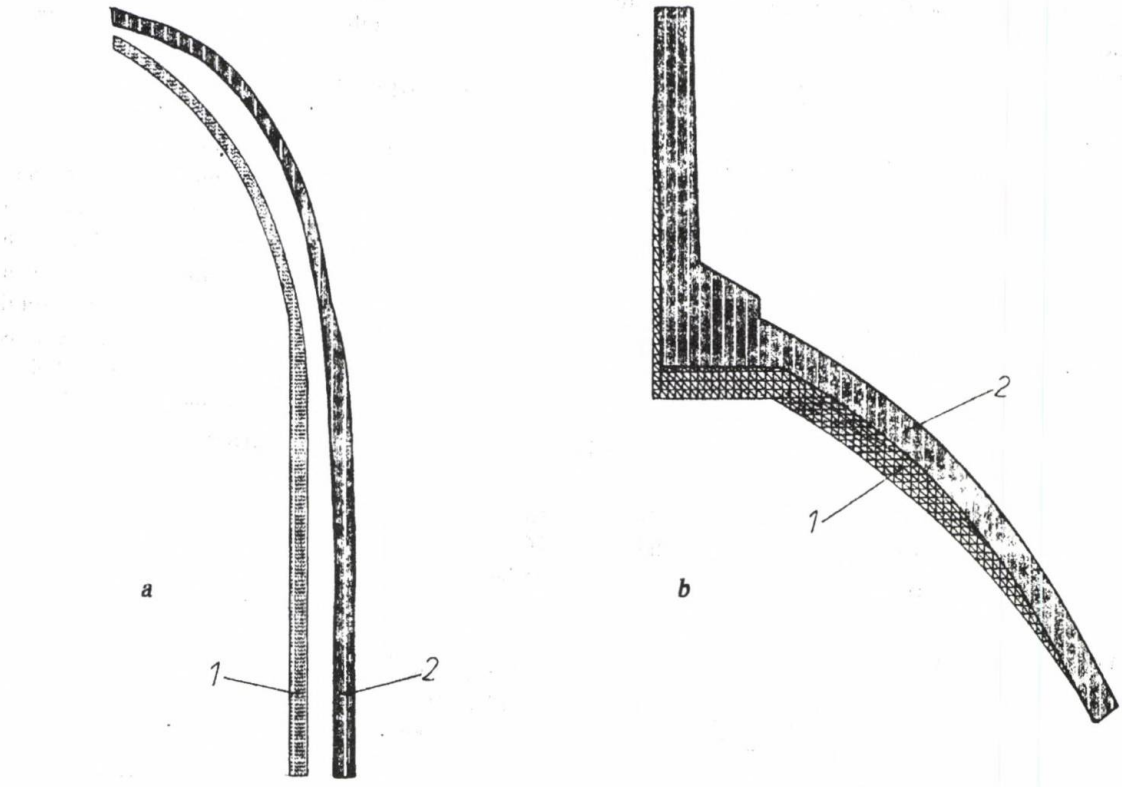


Fig. 5 a. Deformatele "joncțiunilor" manta cilindrică-fund semisferic" (a) și "fund semisferic - ștuț cilindric" (*b*), în condițiile regimului de reacție, ca efect doar al acțiunii presiunii manometrice interioare: *1*-rețeaua de discretizare nedeformată; *2* - rețeaua de discretizare deformată

de 450 de noduri și 729 de elemente finite axial-simetrice triunghiulare liniare, numărul total de necunoscute (deplasări nodale radiale și longitudinale/axiale) fiind de 892, pentru o lățime a semibenzii matricei globale de rigiditate de 110 coloane (linii).

Analizele au fost efectuate cu un pachet de programe de calcul proprii (originale) - autor, șef de lucrări dr. ing. D. Popescu - specializate în abordarea problemei axiale-simetrice. A fost luată în

considerație numai presurizarea interioară manometrică uniformă, potrivit celor două regimuri de funcționare caracteristice —> de reacție și de regenerare-activare.

Deformantele joncțiunilor investigate - în condițiile regimului de reacție - sunt redate în figurile 5*a* și *b*, iar hărțile tensiunilor mecanice normale echivalente (evaluate potrivit criteriului tensiunii tangențiale maxime —> criteriul Coulomb-Tresca), localizate la nivelul zonelor de îmbinare dintre componentele structurale implicate, sunt reprezentate în figurile 6, *a* și *b* (corespunzător condițiilor de reacție și, respectiv, condițiilor de regenerare-activare). Se precizează că regiunile figurate corespund unor valori medii ale tensiunilor mecanice echivalente, stabilite pe domeniul fiecărui element finit din alcătuirea rețelei de discretizare.

În cazul joncțiunii "manta cilindrică-fund semisferic", starea de maximă solicitare se dezvoltă la nivelul suprafeței interioare a fundului, în preajma conturului de trecere de la profilul cilindric la cel sferic, aici fiind identificată o tensiune echivalentă maximă $\sigma_{ech,max}$ = 86,32 N/mm^2, în situația regimului de reacție și, respectiv, $\sigma_{ech,max}$ = 19,11 N/mm^2, în cazul regimului de regenerare-activare, care conduce la un factor maxim de concetrare elastică a tensiunii mecanice-corespunzător fundului semisferic -

$$K = (K_\sigma)_S = \sigma_{ech,max} / \sigma_{nom,S} = 86,32 / 76,76 = 1,125 \quad (4.1)$$

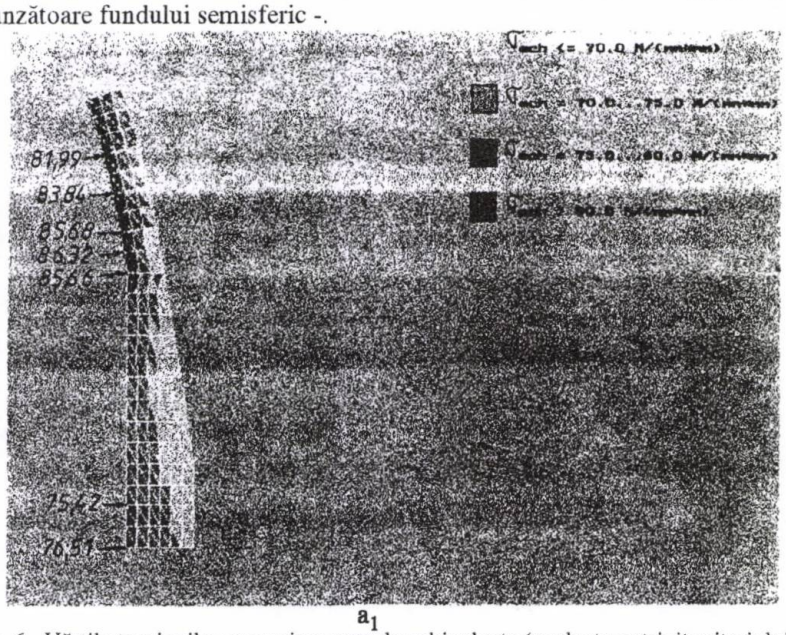
pentru condițiile de reacție și, respectiv,

$$K = (K_\sigma)_S = \sigma_{ech,max} / \sigma_{nom,S} = 19,11 / 17,06 = 1,120 \sim 1,125 \quad (4.2)$$

pentru condițiile de regenerare-activare.

Așadar, efectele concentratoare, identificate în zona joncțiunilor "manta-fund", se implică cu o pondere modestă, numai de circa 11...13%. Mai mult, la nivelul mantalei cilindrice, în vecinătatea conturului de înbinare, se produce o "desolicitare" a materialului pus în operă, nivelul de solicitare neatingând nici măcar limita de referință, corespunzătoare stării de membrană.

În cazul joncțiunii "fund semisferic-ștuț cilindric", stările de maximă solicitare se dezvoltă la suprafața interioară a peretelui ștuțului - la nivelul zonei tronconice de tranzitie de la porțiunea cilindrică neconsolidată, având diametrul exterior $d + 2s_n$, la porțiunea cilindrică consolidată, având diametrul exterior d_1 -, precum și în preajma îmbinării dintre fund și porțiunea consolidată a ștuțului, la nivelul ambelor suprafețe ale peretelui profilului semisferic. A fost identificată o tensiune mecanică echivalentă maximă $\sigma_{ech,max}$ = 94,00 N/mm^2, în situația regimului de reacție și, respectiv, $\sigma_{ech,max}$ = 20,72 N/mm^2, în cazul regimului de regenerare-activare, care conduce la un factor maxim de concentrare elastică a tensiunii-corespunzătoare fundului semisferic -.



a$_1$

Fig. 6 . Hărțile tensiunilor mecanice normale echivalente (evaluate potrivit criteriului tensiunii tangențiale maxime —> criteriul Coulomb-Tresca), localizate la nivelul zonelor de joncțiune "manta cilindrică-fund semisferic" (a) și "fund semisferic-ștuț cilindric" (b), corespunzător condițiilor de reacție (a_1, b_1), și respectiv, condițiilor de regenerare-activare (a_2,b_2)

$$K = (K_\sigma)_S = \sigma_{ech,max} / \sigma_{nom,\,S} = 94,00 / 76,76 = 1,225, \quad (5.1)$$

pentru condițiile de reacție și, respectiv,

$$K = (K_\sigma)_S = \sigma_{ech,max} / \sigma_{nom,\,S} = 20,72 / 17,06 = 1,215, \quad (5.2)$$

pentru condițiile de regenerare-activare.

La nivelul ștuțului, factorul maxim de concentrare elastică a tensiunii este sensibil mai mare, respectiv

$$K = (K_\sigma)_n = \sigma_{ech,max} / \sigma_{nom,\,n} = 90,55 / 34,82 = 2,601, \quad (6.1)$$

pentru condițiile de reacție și, respectiv,

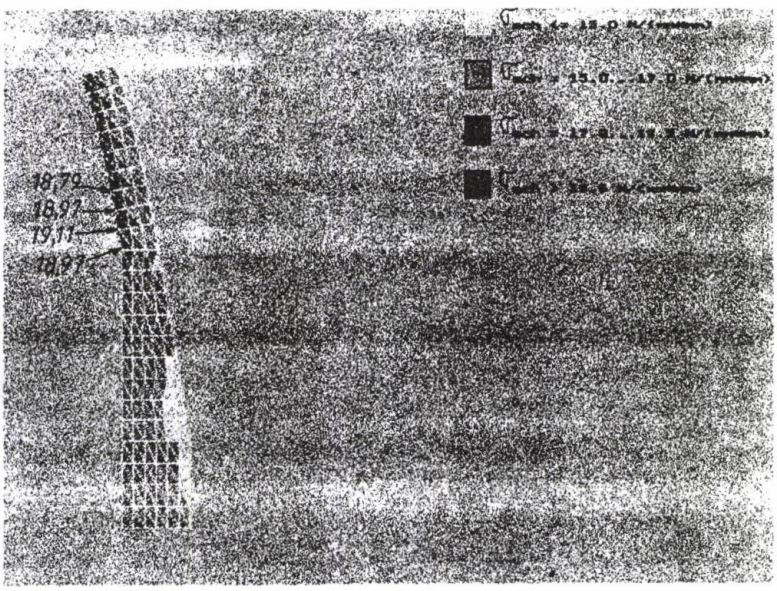
$$K = (K_\sigma)_n = \sigma_{ech,max} / \sigma_{nom,\,n} = 20,02 / 7,74 = 2,587, \quad (6.1)$$

pentru condițiile de regenerare-activare.

Așadar, efectele concentratoare, identificate în zaona joncțiunii "ștuț-fund", se implică cu o pondere relativ modestă, de circa 18...23 %. În schimb, la nivelul ștuțului cilindric, intensitatea efectelor concentratoare este semnificativă, factorul maxim de concentrare depășind valoarea de 2,500; totuși, supradimensionarea ștuțului cilindric și consolidarea extrem de "generoasă" a acestuia, limitează nivelul maxim de solicitare în domeniul comportării liniar elastice a materialului pus în operă.

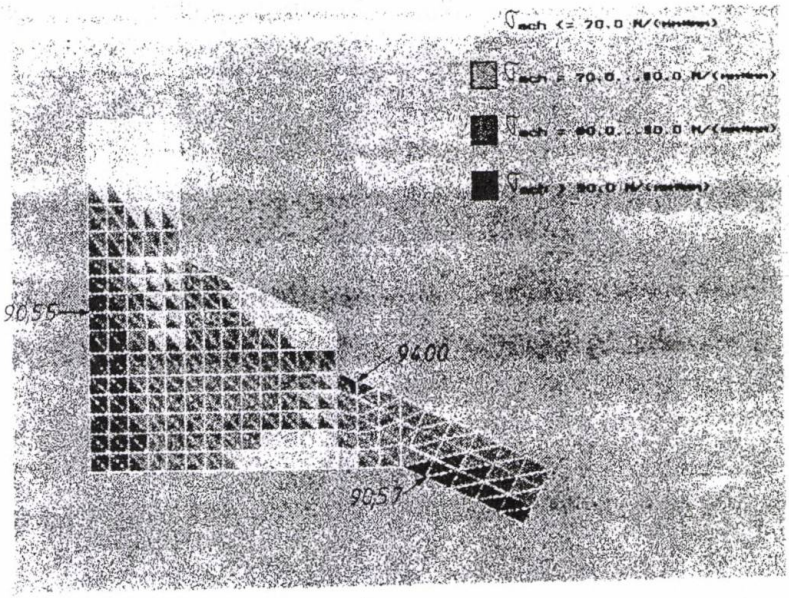
Unele considerații privind nivelul tensiunilor termice

Simulările numerice, având rezultatele expuse anterior, au fost efectuate numai în circumstanțele presurizării interioare (uniforme) manometrice, nefiind luată în considerație variația temperaturii peretelui metalic în lungul grosimii acestuia. Întrucât temperaturile de calcul - corespunzătoare celor două regimuri de funcționare caracteristice - sunt ridicate (tabelul 1), este necesară o evaluare, cel puțin indicativă, a tensiunilor mecanice dezvoltate ca urmare a interacțiunii dintre fibrele adiacente ale materialului de bază, datorită gradientului termic existent în sensul grosimii peretelui componentelor reactoarelor, în literatură [12,13] aceste tensiuni fiind denumite termice.



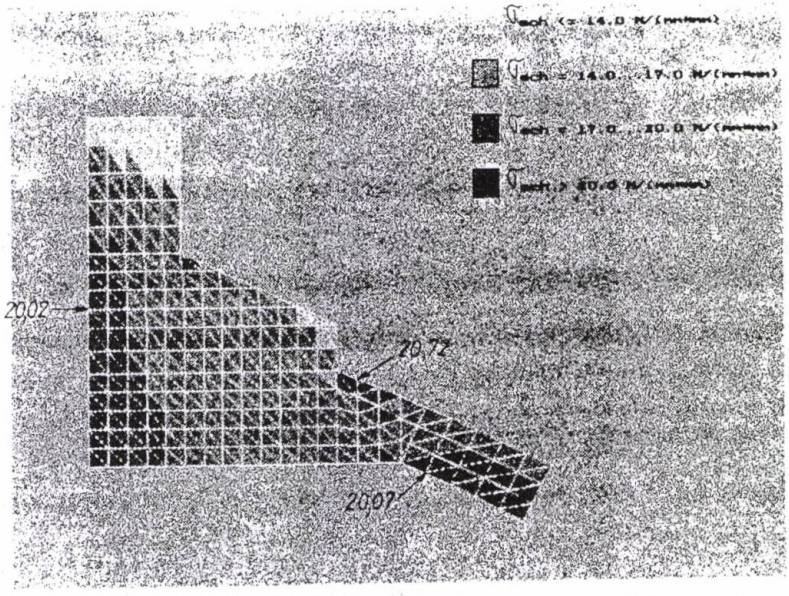
a_2

Fig. 6 a_2. NOTĂ: Valorile inserate în câmpul hărților sunt exprimate în N/mm^2, iar intervalele tensiunilor mecanice sunt specificate exclusiv la nivelul limitelor inferioare și inclusiv la nivelul limitelor superioare



b_1

Fig. 6,b_1.



b_2

Fig. 6,b_2.

Tabelul 3

REZULTATELE ANALIZEI TENSIUNILOR TERMICE DEZVOLTATE ÎN PERETELE COMPONENTELOR REACTOARELOR DE ALCHILARE

Componenta	Regimul de exploatare	Suprafața interioară a peretelui metalic				Suprafața exterioară a peretelui metalic			
		t_I ,°C	σ_r [N/mm^2]	σ_θ [N/mm^2]	$\sigma_{z/\varphi}$ [N/mm^2]	t_E [°C]	σ_r [N/mm^2]	σ_θ [N/mm^2]	$\sigma_{z/\varphi}$ [N/mm^2]
Mantaua cilindrică	Reacție	300	0,00	-0,46	-0,46	299,73	0,00	0,45	0,45
	Regenerare	500	0,00	-1,18	-1,18	499,33	0,00	1,13	1,13
Fundul semisferic	Reacție	300	0,00	-0,26	-0,26	299,85	0,00	0,25	0,25
	Regenerare	500	0,00	-0,67	-0,67	499,62	0,00	0,64	0,64
Ștuțul cilindric (zona neconsolidată)	Reacție	300	0,00	-5,96	-5,96	296,75	0,00	5,40	5,40
	Regenerare	500	0,00	-11,58	-11,58	493,63	0,00	10,48	10,48
Ștuțul cilindric (zona consolidată)	Reacție	300	0,00	-18,51	-18,51	290,54	0,00	14,56	14,56
	Regenerare	500	0,00	-35,84	-35,84	481,54	0,00	28,19	28,19

Tabelul 4

FORMULELE DE CALCUL UTILIZATE LA EVALUAREA TENSIUNILOR TERMICE, LA NIVELUL PRINCIPALELOR COMPONENTE STRUCTURALE ALE REACTOARELOR DE ALCHILARE

Componenta structurală	Formulele de calcul ale tensiunilor termice principale	Simplexurile dimensionale caracteristice
Mantaua cilindrică	$\sigma_r(r)=E^t\alpha^t / [2(1-\mu)](t_I-t_E)[-\ln Y_r/\ln Y+(Y_r^2-1)/(Y^2-1)]$ $\sigma_\theta(r)=E^t\alpha^t / [2(1-\mu)](t_I-t_E)[1-\ln Y_r)/\ln Y-(Y_r^2+1)/(Y^2-1)]$ $\sigma_z(r)=E^t\alpha^t / [2(1-\mu)](t_I-t_E)[1-2\ln Y_r)/\ln Y-2(Y_r^2-1)]$	$Y_r=(D=2S_M)/(2_r)$; $Y=\beta_M+1$
Fundul semisferic	$\sigma_r(r)=E^t\alpha^t / (1-\mu)](t_I-t_E)[X(X+1)-X_r(X^2+X+1)+X^3r] / (X^3-1)$; $\sigma_\theta(r)=\sigma_\varphi(r)=E^t\alpha^t / [1-\mu)(t_I-t_E)[2X(X+1)-X_r(X^2+X+1)-X_r^3]/[2(X^3-1)$	$X_r=(R_S+s_S)/r$, $X=\beta_S+1$
Ștuțul cilindric al racordului de legătură	$\sigma_r(r)=E^t\alpha^t/[2(1-\mu)](t_I-t_E)[-\ln\beta_r/\ln\beta+(\beta_r^2-1)/(\beta^2-1)$ $\sigma_\theta(r)=E^t\alpha^t/[2(1-\mu)](t_I-t_E)[1-\ln\beta_r)/\ln\beta-(\beta_r^2+1)/(\beta^2-1)]$ $\sigma_z(r)=E^t\alpha^t/[2(1-\mu)](t_I-t_E)[1-2\ln\beta_r)/\ln\beta-2/(\beta_r^2-1)$	a) porțiunea neconsolidată a ștuțului (v. fig. 2): $\beta_r=(d+2s_n/(2r);\beta=\beta_n$; b) porțiunea consolidată a ștuțului (v. fig. 2): $\beta_r=(d+2s_n+2b)/(2r)$; $\beta_r=(d+2sn+2b)/d$

O analiză simplificată a tensiunilor termice presupune descompunerea structurilor investiate în elemente structurale simple, evaluarea distribuției temperaturii peretului metalic, în sensul grosimii acestuia (pentru fiecare element constitutiv structural) și determinarea tensiunilor termice maxime dezvoltate. În cazul de față, componentele structurale caracteristice au fost identificate ca fiind mantaua cilindrică, fundurile semisferice și ștuțurile racordurilor de legătură cu capacele elipsoidale de închidere. Potrivit datelor prezentate în tabelul 1, la nivelul zonelor de joncțiune dintre componentele nominalizate, caracteristicile fizice și elastice ale materialului pus în operă nu variază de la un element la altul, astfel încât câmpul temperaturii peretelui metalic nu prezintă nici un fel de discontinuitate, iar dilatațiile libere ale componentelor, în lungul contururilor comune de îmbinare, sunt egale. În aceste condiții, este evident că variația temperaturii peretelui metalic nu induce nici un efect de contur.

Distribuția temperaturii, în lungul grosimii peretelui, este logaritmică în cazul tubulaturilor cilindrice și, respectiv, hiperbolică în situația structurilor sferice [14]. Evaluările numerice au condus la rezultatele inserate în tabelul 3; s-a considerat că mantaua cilindrică și fundurile semisferice sunt izolate termic (material - vată minerală; grosimea izolației - 150 mm), în timp ce ștuțurile racordurilor de legătură nu sunt (?) izolate termic (ceea ce constituie, din punctul de vedere al solicitărilor implicate, o ipoteză de calcul acoperitoare).

Calculul tensiunilor termice a fost efectuat potrivit formulelor consacrate, stabilite prin particularizarea ecuațiilor termoelasticității [13] și explicitate în tabelul 4. Rezultatele obținute sunt sintetizate în același tabel 3.

Tabelul 5

VALORILE TENSIUNILOR PRINCIPALE ŞI ECHIVALENTE CARACTERISTICE CELOR MAI SOLICITATE PUNCTE ALE PERETELUI ŞTUŢULUI CILINDRIC

Poziţia punctului	Tensiunile mecanice dezvoltate de acţiunea presiunii interioare				Tensiunile termice		Tensiunea normală echivalentă
	σ_r [N/mm^2]	σ_z [N/mm^2]	σ_θ [N/mm^2]	τ_{rz} [N/mm^2]	σ_z [N/mm^2]	σ_θ [N/mm^2]	σ_{ech}[N/mm^2]
Suprafaţa interioară a zonei neconsolidate	-2,58 [1] -0,57 [2]	-14,9 [1] -3,07 [2]	70,97 [1] 15,72 [2]	-2,34 [1] -0,52 [2]	-5,96 [1] -11,58 [2]	-5,968 [1] -11,58 [2]	67,838 [1] 18,81 [2]
Suprafaţa exterioară a zonei neconsolidate	26,24 [1] 5,77 [2]	35,67 [1] 7,84 [2]	81,67 [1] 18,04 [2]	-18,56 [1] -4,08 [2]	5,40 [1] 10,48 [2]	5,40 [1] 10,48 [2]	87,07 [1] 28,52 [2]
Suprafaţa interioară a zonei consolidate	-2,92 [1] -0,65 [2]	-13,28 [1] -2,91 [2]	77,01 [1] 17,06 [2]	0,79 [1] 0,17 [2]	-18,51 [1] -35,84 [2]	-18,51 [1] -35,84 [2]	61,44 [1] 38,75 [2]
Suprafaţa exterioară a zonei consolidate	46,34 [1] 10,22 [2]	29,81 [1] 6,57 [2]	79,22 [1] 17,52 [2]	29,00 [1] 6,38 [2]	14,56 [1] 28,19 [2]	14,56 [1] 28,19 [2]	93,78 [1] 45,71 [2]

1) Valori corespunzătoare regimului de reacţie (p_c=45 bar, t_c = 300°C)

2) Valori corespunzătoare regimului deregenerare-activare (p_c=10 bar, t_c = 500°C)

Aşadar, la nivelul componentelor de tip înveliş (respectiv la nivelul mantalei cilindrice şi fundurilor semisferice), tensiunile termice au o pondere cu totul neglijabilă. În schimb, în peretele ştuţului racordurilor de legătură cu capacele elipsoidale de închidere, se dezvoltă tensiuni termice al căror nivel, mai cu seamă în zona consolidată, nu poate fi neglijat. Astfel, la nivelul zonei cilindrice consolidate a ştuţului, a rezultat - la suprafaţa interioară a peretelui metalic - o tensiune termică normală echivalentă $(\sigma_{ech})^T$ = 18,51 N/mm^2, în situaţia regimului de reacţie şi, respectiv, $(\sigma_{ech})^T$ = 35,84 N/mm^2, în cazul regimului de regenerare; la suprafaţa exterioară a peretelui metalic, tensiunile termice omoloage sunt $(\sigma_{ech})^T$ = 14,56 N/mm^2 şi, respectiv, $(\sigma_{ech})^T$ = 28,19 N/mm^2.

Totuşi, suprapunerea tensiunilor termice, peste cele induse de presurizarea interioară (uniformă) manometrică, nu implică stări de solicitare periculoase, nivelul tensiunilor echivalente rezultate maxime fiind inferior tensiunii admisibile de calcul a materialului de bază, atât în situatia regimului de reacţie, cât şi regimului de regenerare-activare. În tabelul 5 sunt redate valorile tensiunilor principale şi echivalente în cele mai solicitate puncte ale peretelui ştuţului cilindric.

Concluzii

Simularile şi analizele numerice efectuate demonstrează că, din punctul de vedere al satisfacerii condiţiilor de rezistenţă mecanică - atât pentru regimul de reacţie (p_c = 45 bar şi t_c = 300°C), cât şi pentru regimul de regenerare-activare (p_c = 10 bar şi t_c = 500°C), reactoarele de alchilare investigate prezintă disponibilitatea corespunzătoare de capacitate portantă şi, prin urmare, pot fi exploatate în condiţii de securitate tehnică.

Notaţii

Au fost utilizate următoarele notaţii generale:

D este diametrul interior al mantalei cilindrice, în mm;

R_S - raza interioară a fundului semisferic, în mm;

d - diametrul interior al ştuţului cilindric, în mm;

d_1 - diametrul conturului de îmbinare dintre porţiunea consolidată a ştuţului cilindric şi fundul semisferic al reactorului, în mm;

s_M - grosimea nominală de perete a mantalei cilindrice, în mm;

s_S - grosimea nominală de perete a fundului semisferic, în mm;

s_n - grosimea nominală de perete a porțiunii neconsolidate a ștuțului cilindric, în mm;

r - raza curentă asociată peretelui tubulaturii cilindrice circulare sau peretelui învelișului sferic, în mm;

$\beta_{M,S}$ - simplexul dimensional caracteristic al mantalei cilindrice, respectiv al fundului semisferic;

β_n - simplexul dimensional caracteristic al porțiunii neconsolidate a a ștuțului cilindric;

Y_r, Y, X_r, X, β_r, β - simplexuri dimensionale (tab. 4);

σ_r^{20}, σ^t_r - rezistența (minimă) la rupere a materialului de bază (la temperatura standard-normală t_n=20°C și, respectiv, la temperatura de calcul t_c = 300°C sau t_c = 500°C), în N/mm^2;

σ_c^{20}, σ^t_d - limita tehnică de curgere a materialului de bază (la temperatura stndard-normală ; t_n = 20°C și, respectiv, la temperatura de calcul t_c = 300°C sau t_c = 500°C), în N/mm^2;

$\sigma_{r/\tau}^t$, σ^t_r - rezistență convențională (tehnică) de durată, corespunzătoare temperaturii de calcul ; t (=t_c= 500°C) și duratei de funcționare sub sarcină τ [h], în N/mm^2;

Z^t - gâtuirea la rupere a materialului de bază, la temperatura de calcul (t_c = 300°C sau t_c = 500°C), în %;

c_d - coeficientul de siguranță (sau de securitate tehnică) față de ruperea/distrugerea prin fluaj;

σ_a^t —> $\sigma^t_{a,M}$, $\sigma^t_{a,S}$, $\sigma^t_{a,n}$ - tensiunea admisibilă de calcul (la temperatura de calcul t_c = 300°C, respectiv t_c = 500°C) a materialului de bază (al mantalei cilindrice, al fundului semisferic și, respectiv, al ștuțului cilindric), în N/mm^2;

E_t - modulul de elasticitate longitudinal al materialului de bază, la temperatura de calcul (t_c=300°C, respectiv t_c = 500°C), în N/mm^2;

α^t - dilativitatea liniară medie a materialului de bază, corespunzătoare temperaturii de calcul (t_c = 300°C, respectiv t_c = 500°C), în grd^{-1};

τ_r—>$\tau_{r,1}$, $\tau_{r,2}$,$\tau_{r,3}$ - durata până la ruperea/distrugerea prin fluaj (corespunzătoare regimurilor de activare, de reacție și, respectiv, de regenerare), în h;

N_r—>$N_{r,1}$, $N_{r,2}$, $N_{r,3}$ - numărul ciclurilor de funcționare sub sarcină (corespunzătoare regimurilor de activare, de reacție și, respectiv, de regenerare) până la ruperea prin oboseală;

c_τ - coeficientul de siguranță (sau de securitate tehnică) față de atingerea duratei de rupere / distrugere prin fluaj;

c_N - coeficientul de siguranță (sau de securitate tehnică) față de atingerea numărului de cicluri până la ruperea prin oboseală;

τ_a—>$\tau_{a,1}$, $\tau_{a,2}$,$\tau_{a,3}$ - durata de serviciu admisibilă față de ruperea/distrugerea prin fluaj; (corespunzătoare regimurilor de activare, de reacție și, respectiv, de regenerare), în h;

N_a—>$N_{a,1}$, $N_{a,2}$,$N_{a,3}$ - numărul admisibil al ciclurilor de funcționare sub sarcina (corespunzătoare regimurilor de activare, de reacție și, respectiv, de regenerare) față de ruperea prin oboseală;

Ω - constanta de material în funcție de care se exprimă parametrul Larson-Miller;

C_1, C_2, ξ, η - constantele de material prin intermediul cărora se formulează ecuația Coffin-Manson;

φ - coeficientul de rezistență al îmbinărilor sudate cap la cap;

$p = p_c$ - presiunea manometrică interioară de calcul, în MPa;

p_h - presiunea manometrică interioară de încercare hidraulică, în MPa;

δ - factorul numeric de proporționalitate dintre presiunea interioară manometrică de încercare hidraulică și presiunea interioară manometrică de calcul;

k - factorul numeric utilizat în stabilirea limitei tensiunii normale echivalente nominale, dezvoltate în condițiile IPH;

σ_{nom}—>$\sigma_{nom,M}$, $\sigma_{nom,S}$,$\sigma_{nom,n}$ - tensiunea normală (echivalentă) nominală (din mantaua cilindrică, din fundul semisferic și, respectiv, din porțiunea neconsolidată a ștuțului cilindric), corespunzătoare presurizării interioare uniforme a componentei structurale, în condițiile regimului de exploatare tehnologică, în N/mm^2;

σ_r ,σ_θ= σ_t, σ_z = σ_m sau σ_φ = σ_m - tensiunile principale radială, circumferențială și longitudinală (în cazul tubulaturilor cilindrice), respectiv inelară (în cazul învelișului sferic), în N/mm^2;

τ_{rz} - tensiunea tangențială dezvoltată în planul meridian, în N/mm^2;

σ_{ech} - tensiunea normală echivalentă, evaluată potrivit criteriului tensiunii tangențiale maxime —> criteriul Coulomb-Tresca), în N/mm^2;

$\sigma_{ech,max}$ - tensiunea normală echivalentă maximă efectivă, la nivelul întregii joncțiuni investigate, dezvoltată în condițiile regimului de exploatare tehnologică, în N/mm^2;

$\sigma_{ech,IPH}$ -tensiunea normală echivalentă nominală, dezvoltată în condițiile încercării de presiune hidraulică (IPH), în N/mm^2;

$K \longrightarrow (K_\sigma)_{M,S,n}$ - factorul maxim de concentrare elastică a tensiunilor mecanice, corespunzător mantalei, fundului și, respectiv, ștuțului;

$t \longrightarrow t_1, t_2, t_3$ - temperatura de calcul (corespunzătoare regimurilor tehnologice de activare, de reacție și, respectiv, de regenerare), în °C;

$T \longrightarrow T_1, T_2, T_3$ - temperatura absolută de calcul (corespunzătoare regimurilor tehnologice de activare, de reacție și, respectiv, de regenerare), în K;

t_I, t_E - temperatura peretelui metalic la nivelul suprafeței interioare, respectiv exterioare a peretelui metalic, în °C;

τ_s - durata nominală de serviciu, în h;

$\tau_{1,1}, \tau_{1,2}, \tau_{1,3}$ - duratele unitare caracteristice regimurilor tehnologice termobarice de activare, de reacție și, respectiv, de regenerare, în h;

τ_1, τ_2, τ_3 - duratele totale de funcționare neîntreruptă sub sarcină, caracteristice regimurilor tehnologice termobarice de activare, de reacție și, respectiv, de regenerare, în h;

N_c - numărul de cicluri complete de exploatare tehnologică a reactoarelor de alchilare;

N_1, N_2, N_3 - numerele totale de cicluri de funcționare neîntreruptă sub sarcină, caracteristice regimurilor tehnologice termobarice de activare, de reacție și, respectiv, de regenerare;

$\Delta\varepsilon_t, \Delta\varepsilon_{el}, \Delta\varepsilon_{pl}$ - intervale de variație a lungimii specifice (echivalente) totale, elastice și, respectiv, plastice.

Bibliografie

1. CLAUSS, F., Engineer's guide to high temperature materials, Addison-Wesley Publ. Co, Reading-Massachussets, 1969
2. PAVEL, A., Materiale și rezistențe admisibile folosite în construcția de utilaje pentru industria petrolieră prelucrătoare și petrochimică, București, Ed. Didactică și Pedagogică, 1967
3. CHEȘA, I. ș.a, Alegerea și utilizarea oțelurilor, București, Ed. Tehnică, 1984; Mărci și produse din oțel, București, Ed. Tehnică, 1989
4. PAVEL, A., Surse și riscuri de avarie în petrol-petrochimie-chimie, Ploiești, Ed. Imprimex, **1**, 1993; **2**, 1994
5. PAVEL, A., Elemente de inginerie mecanică și întreținerea utilajelor tehnologice petrochimice, **1**, fascicula II, Ploiești, 1976
6. PAVEL, A., Elemete de inginerie mecanică și întreținerea utilajelor tehnologice petrochimice, **1**, fascicula III-tabele, Institutul de Petrol și Gaze Ploiești, 1977
7. PAVEL, A., Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie), București, Ed. Didactică și Pedagogică, 1981
8. PAVEL, A., Oboseala termooligociclică, București, Ed. Tehnică, 1966
9. CIOCLOV, D., Recipiente sub presiune, Ed. Academiei R.S. România, 1983
10. JINESCU, V.V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, București, Ed. Tehnică, **1-4**: **1**, 1983; **2**, 1984; **3**, 1988; **4**, 1989
11. PAVEL, A., Joncțiuni tubulare - Racorduri și teuri, București, Ed. Briliant, 1997
12. *** ASME Boiler and Pressure Vessel Code (ASME Code), Section VIII, Division, 1,2, New York, ASME, 1992
13. JINESCU, V.V., Calculul și construcția utilajului chimic, petrochimic și de rafinării, București, Ed. Didactică și Pedagogică, 1, 1983
14. POPA B. ș.a., Manualul inginerului termotehnician, Ed. Tehnică, București, **1-3**, 1986
15. RUSU, O., TEODORESCU, M. și LASCU-SIMION, N., Oboseala metalelor, **1**, Baze de calcul: **2**, Aplicații inginerești, Ed. Tehnică, București, 1992
16. PAVEL, A., și POPESCU, D., Studiu teoretico-experimental privind conformitatea cu prevederile PT ISCIR, oficial aflate în vigoare, a reabilitării și amenajării reactoarelor DETOL ca reactoare de alchilare la S.C. CAROM S.A. Onești, Partea I - Studiu teoretic, analitic și numeric, Universitatea Petrol-Gaze, Departamentul Fiabilitate și Securitate Industrială, 1996

Intrat în redacție: 24.07. 1997

MIRELA GHEORGHIȘOR
TEODOR VIȘAN

Proprietățile termodinamice ale soluțiilor solide $Cd_{1-x}Zn_xTe$

C.Z.: 542.61

The temperature dependence of equilibrum constant was studied for cadmium zinc telluride solid solutions.
The activity coefficients γ_{ZnTe} and γ_{CdTe} in cadmium zinc telluride was calculated for different "x".

O grupă importantă de materiale detectoare pentru senzori de infraroșu (IR) o constituie materialele semiconductoare ternare de tipul $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [1].

Cercetarea proprietăților termodinamice ale soluțiilor solide $Cd_{1-x}Zn_xTe$ [2] devine interesantă ca urmare a posibilității de aplicare în dispozitive optice.

Comparativ cu [3,4] o altă metodă de obținere a soluțiilor solide $Cd_{1-x}Zn_xTe$ constă în amestecarea telururii de cadmiu cu zinc conform ecuației reacției chimice:

$$CdTe + Zn = ZnTe + Cd : K \qquad (1)$$

Scopul lucrării cosntă în:

a) studiul modului de desfășurare a reacției dintre telurura de cadmiu sub formă de pulbere și vaporii de zinc în funcție de temperatură;

b) studiul modului de desfășurare a reacției dintre telurura de cadmiu sub formă de pulbere și vaporii de zinc în funcție de compoziție "x".

Partea experimentală

Materiile prime utilizate pentru sinteza $Cd_{1-x}Zn_xTe$ au fost metalele: cadmiu (Cd), zinc (Zn) și telur (Te) cu un conținut în substanța de bază nu mai mic de 99,999% procente gravimetrice.

Pentru obținerea purității corespunzătoare la MATPUR S.A. materiile prime se purifică astfel:

- cadmiu - prin utilizarea unor metode combinate: dublă electroliză și topire zonală cu un număr mare de treceri;
- telur - printr-un procedeu combinat: purificare chimică urmată de aplicarea topirii zonale în hidrogen;
- zinc prin distilare și topire zonală cu un număr mare de treceri.Metalele inițiale Cd, Zn și Te sunt supuse decapării în soluție HCl:EtOH = 1:10 în vederea înlăturării impurităților.

Pentru purificarea metalelor s-au utilizat electrolizoare proiectate și executate la MATPUR S.A. și generatoare tip ZEZ N.P. - PRAHA modificate. Sinteza a fost realizată într-un cuptor prevăzut cu buclă de control a temperaturii. S-a sintetizat mai întâi Cd,Te la temperatura de 1100°C apoi s-a trecut la reacția (1).

Materialele inițiale CdTe și Zn au fost încărcate în fiole de cuarț și vidate la 10^{-5} torri pe un agregat de vid model VTP-88 / a.

Fiolele s-au tratat termic în condiții izotermice timp de 20-70 h în funcție de temperatura de tratament. În experimentele anterioare s-a stabilit că un astfel de timp de reacție este suficient pentru atingerea echilibrului în sistem.

Ing. MIRELA GHEORGHIȘOR, , Institutul de Cercetare și Producție Materiale Ultrapure și Semiconductoare;
prof. dr. ing. TEODOR VIȘAN,Universitatea Politehnica, București, Facultatea de Chimie Fizică Industrială

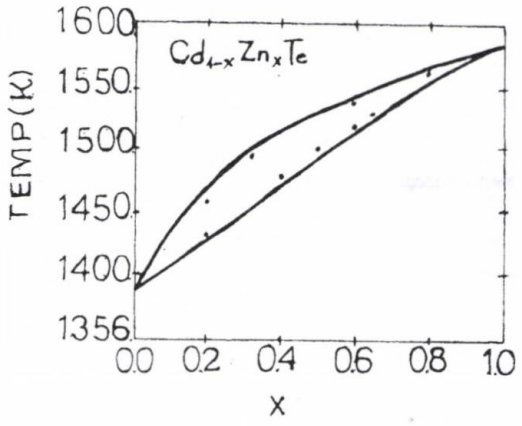


Fig. 1. Diagrama de fază pentru $Cd_{1-x}Zn_xTe$

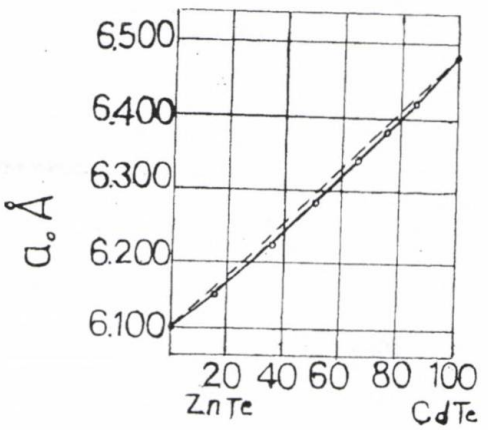


Fig. 2. Variația parametrului de rețea în funcție de compoziția sistemului CdTe-ZnTe

Pentru a pune în evidență formarea soluțiilor solide $Cd_{1-x}Zn_xTe$ (fig. 1) s-a folosit analiza difractometrică cu raze X presupunând aplicabilitatea legii Vegard [5] (fig. 2). În acest scop s-a utilizat un difractometru DRON-3.

Rezultate și discuții

Din rezultatele experimentale prezentate în figura 3 s-a calculat mărimea constantei K' cu formula:

$$K' = \frac{P^o_{Cd}(1-N_{Zn})\gamma_{Cd}\cdot N_{ZnTe}}{P^o_{Zn}(1-N_{ZnTe})\cdot\gamma_{Zn}\cdot N_{Zn}} = K\frac{\gamma_{CdTe}}{\gamma_{ZnTe}} \qquad (2)$$

unde:

K este constanta de echilibru a reacției (1);

γ_0 - coeficient de activitate [6,7];

p - presiunea de saturație a vaporilor metalelor pure [9];

N - fracția molară a componentelor în aliajul metalic și soluția solidă de telurură.

Dependența logaritmului coeficientului de activitate de concentrația componentelor se poate reprezenta sub forma unei serii de grad superior:

$$lg\gamma_{ZnTe} = \frac{1}{2}\alpha_2(1-N_{ZnTe})^2 + \frac{1}{3}\alpha_3(1-N_{ZnTe})^3 + \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (3)$$

$$lg\gamma_{CdTe} = \frac{1}{2}\beta_2(1-N_{CdTe})^2 + \frac{1}{3}\beta_3(1-N_{CdTe})^3 + \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (4)$$

unde: α și β sunt constante care nu depind de concentrația componentelor. α și β sunt constante dependente una de alta deoarece valoarea uneia dintre ele determină pe cealaltă:

$$\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (5)$$

$$\beta_3 = -\alpha_3 - 2\alpha_4 - 3\alpha_5 - \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (6)$$

Înlocuind (3)-(6) în ecuația (2) se poate obține o ecuație care leagă K' și constanta termodinamică de echilibru. Dacă reținem numai primii doi termeni ai seriilor (3) și (4) se obține următoarea relație:

$$lgK' = lgK - \frac{1}{2}(N^2_{CdTe} - N^2_{ZnTe})\alpha_2 - (\frac{1}{3}N^3_{CdTe} - \frac{1}{2}N^2_{ZnTe} + \frac{1}{3}N^3_{ZnTe})\alpha_3 \qquad (7)$$

Folosind ecuația (7) se determină lgK, α_2 și α_3. Valorile prezentate în tabelul 1 sunt calculate folosind datele diferiților autori despre coeficienții de activitate ai Zn și Cd în aliaj.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE ECHILBRU ŞI ALE CONSTANTELOR DEPENDENŢEI DE CONCENTRAŢIE A COEFICIENTULUI DE ACTIVITATE γ_{ZnTe} PENTRU DIFERITE TEMPERATURI CALCULATE DUPĂ DATELE [8,9]

T, K	lg K	α_2	α_3	lg K	α_2	α_3
	[8]			[9]		
743	2,069	2,011	-2,054	2,049	2,252	-2,439
783	1,923	1,230	-0,752	1,909	1,421	-1,000
823	1,870	1,368	-1,401	1,856	1,601	-1,741
863	1,769	1,026	-0,612	1,756	1,240	-0,896

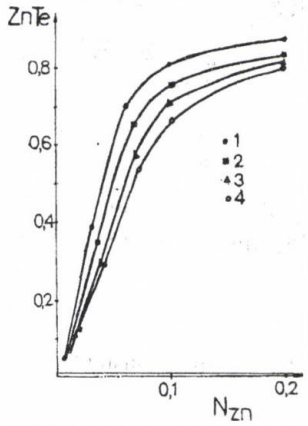


Fig. 3. Dependenţa compoziţiei de echilibru a fazei solide de telurură de zinc în funcţie de compoziţia iniţială de zinc la 743 (1); 783 (2), 823 (3) şi 863 (4)K

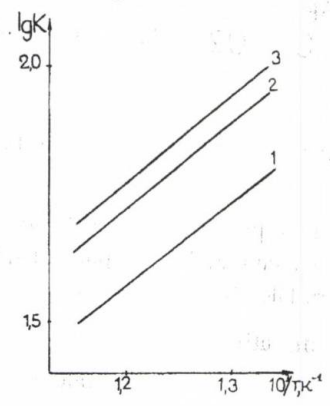


Fig. 4. Dependenţa de temperatură a constantei de echilibru conform datelor din [9, 10] curba 1 [8]; curba 2 [9] şi curba 3 din lucrarea de faţă

Dependenţa de temperatură a constantei de echilibru poate fi reprezentată de ecuaţia (8):

$$lgK = \frac{1544}{T} - 0,021 \qquad (8)$$

În figura 4 este prezentată dependenţa de temepratură a constantei de echilibru a reacţiei (1) calculată după datele constantelor de disociere a CdTe şi ZnTe [8,9].

Calculele după legea a III-a a entalpiei reacţiei (1) conduc la valorile:

$$\Delta H_r\ (298\ K) = -(26,7 \pm 0,5)\ kJ/mol \text{ şi}$$

$$\Delta S_r\ (298\ K) = (5,7 \pm 0,4)\ J/mol\ K$$

Concluzii

În lucrare s-a determinat dependenţa de temperatură a constantei de echilibru a reacţiei dintre telurura de cadmiu şi zinc în vederea formării soluţiilor solide $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

S-a calculat dependenţa de concentraţie a coeficienţilor de activitate γ_{ZnTe} şi γ_{CdTe} în soluţii solide de $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Bibliografie

1. SHOW, A. şi CHAI, A.B., W.T.J. Vacuum Sci. Technol. **A3**, 1985, p. 105
2. FUJIWARA, S., CHIKAMURA, T. şi FUKAI, M., J. Cryst. Growth, **61**, 1983, p. 567
3. GHEORGHIŞOR, M., ROGOJAN, R şi JINGA, S., Soluţii solide în pseudosistemul binar CdTe-ZnTe; Primul simpozion de optoelectronică, Bucureşti, 1993
4. GHEORGHIŞOR, M., TILICA, M., CHIRTOP, E. şi STOICA, C., Rev. Chim. (în curs de apariţie)
5. LAWSON, W.D., NIELSON, S., PUTLEY, E.H. şi YOUNG, A.S., J. Phys. Chem. Solids, **9**, 1959, p. 325
6. TVEDCOV, In.V. şi ELDESTEIN, V.M., Issledovanie Ravnovesia "Jitcast-Par" v sisteme cadmii-tinc pri davlenian otlicinin ot atmosferanovo: Tr.-IMET a. 1963 Vip.12.S. p. 95
7. LANSDEN Dj., Termodinamica; SOLAVOV. M., Metallurgizat,1959, p. 242
8. NESMEIANOV, A.N., Davlenie Para Himicesckih Elementov. M., Izdw An SSSR, 1961, p. 369
9. BERCENKO, N.M., KREBS, V.E. şi STREDIN, V.G., Poliprovodnikovie Tverdie Rastvari i Ih Primenenie. M.: Izd. Ministersva Abaron, 1982, p. 73

Intrat în redacţie: 18 01. 1995

ANUNȚ EDITORIAL

ENERGONICA (Noi principii și legi ale naturii și aplicațiile lor),

Editura Semne, București, 1998, 356 pagini

Valeriu V. Jinescu , Profesor la Universitatea Politehnica București

Energonica se bazează pe conceptul de energie și pe principiile energiei. Conceptul de energie, concept fundamental, poate deveni element unificator în știință. Principiile energiei prezentate în carte permit sistematizări și restrângeri în prezentarea datelor științifice teoretice și experimentale. Exemplele tratate sunt edificatoare în acest sens.

Cartea cuprinde următoarele șase părți: I - *Energia și comportarea materiei*; II - *Legile stării critice și principiul energiei critice*; III - *Deteriorarea materiei și principiul energiei critice*; IV - *Suprapunerea efectelor pe baza principiului energiei critice*; V - *Principiul reluctanței și aplicațiile sale*; VI - *Regimurile tranzitorii și legile lor.*

Partea întâi se referă la conceptul de energie; conservarea cantitativă și neconservarea calitativă a energiei, comportarea materiei și corelația dintre aceasta și energia specifică, lucrul mecanic și căldura; reversibilitatea și ireversibilitatea proceselor; randamentul energetic; gradul de ireversibilitate și entropia. Partea întâi se încheie cu enunțarea principiilor energiei.

Partea a doua se referă la stări și energii ale materiei și la legile stării critice; se enunță *principiul energiei critice* și se definesc participația în raport cu starea critică și participația în raport cu starea admisibilă.

Partea a treia tratează problema deteriorării materiei pe baza conceptului de energie. Se analizează deteriorarea revesibilă, deteriorarea ireversibilă și rezerva de deteriorare a materialelor.

În partea a patra sunt prezentate *aplicații ale principiului energiei critice* în probleme practice din **domeniile mecanicii și rezistenței materialelor, termomecanicii, termodinamicii, electromecanicii, mecanochimiei, chimiei** ș.a. În capitolele acestei părți a cărții se tratează probleme de: - suprapunerea efectelor vibrațiilor mecanice; - suprapunerea efectelor la calculul rigidității structurilor; - suprapunerea efectelor în cazul solicitării variabile; - suprapunerea efectelor în cazul solicitărilor compuse, izoterme și neizoterme; - suprapunerea efectelor în mecanica ruperii materialelor; - suprapunerea efectelor la solicitarea statică în condiții de fluaj; - suprapunerea efectelor la solicitări în condiții de fluaj; - suprapunerea efectelor în probleme de termodinamică; - suprapunerea efectelor unor solicitări mecanice și electrice; - suprapunerea efectelor de natură mecanică și natură chimică.

În partea a cincea se prezintă o proprietate fundamentală a materiei, reluctanța. Principiul reluctanței se dovedește a avea un foarte mare grad de generalitate. Unele aplicații ale utilizării proprietății de reluctanță sunt redate în finalul părții a cincea.

Partea a șasea cuprinde expunerea elementelor teoretice referitoare la regimurile tranzitorii în natură, în tehnică și în societate. Se enunță unele legi specifice regimurilor și proceselor tranzitorii.

Lucrarea se adresează intelectualității din domeniile științelor fundamentale și științelor aplicate (chimie, fizică, inginerie chimică, mecanică, rezistența materialelor, termomecanică, termodinamică, mecanochimie, electromecanică, socioeconomie, biofizică, medicină etc.). Ea se adresează, de asemenea, studenților, precum și tuturor celor preocupați de a gasi căile înnoirii în știință, în tehnică și în învățământ.

Cartea poate fi comandată la:

- Editura SEMNE (Str. Grigore Alexandrescu nr. 57, Sector 1, București, Tel./Fax: 01-6506380);
- Universitatea POLITEHNICA București (Tel. 01-4100400 int. 193 sau Tel:/Fax: 01-4100285)

RODICA-VIORICA ROMAN
MARIA GAVRILESCU
RADU Z. TUDOSE
MINODOR COJOCARU
VASILE CĂPRARU

Relația dintre transferul de proprietate în bioreactoarele industriale și biosinteza penicilinei

C.Z.: 615.779.932

This paper presents an analysis of the hydrodynamic and mass transfer conditions in an abiotic system and in the abiotic system and in the penicillin biosynthesis performed in industrial bioreactors provided with classical and modified Rushton turbine agitation.

The bioreactors using modified agitators create a hydrodynamic microclimate favourable to the penicillin culture, by actually increasing the well agitated area, the oxygen mass transfer rate, the fluid pumping efficiency and the micelles hife scission frequency.

Echipamentul clasic pentru biosinteza antibioticelor este bioreactorul cu agitare mecanică.

În acțiunea de acordare a performanțelor bioreactoarelor pentru producția antibioticelor cu necesitățile și posibilitățile specifice microorganismelor producătoare intervin numeroase elemente comune fenomenelor de proprietate: amestecarea a trei faze eterogene-microorganisme, mediu de cultivare și aer, transferul de masă al oxigenului din aer la microorganisme și transferul de căldură din mediul de biosinteză.

Amestecarea intensă a unui sistem multifazic cu ajutorul agitatorului mecanic are următoarele avantaje [1,2]:

- mărirea ariei interfaciale și, implicit, a valorii coeficientului volumic de transfer de masă, utilizat în toate aplicațiile practice;
- reținerea mai îndelungată a gazului în lichid, datorită turbulenței care împiedică urcarea bulelor sub acțiunea forței ascensionale, determinându-le să urmeze trasee de recirculare;
- reducerea grosimii filmului de difuziune la interfața gaz-lichid;
- distribuția uniformă a bulelor de gaz și a particulelor solide solide în întregul volum al bioreactorului.

Pe lângă omogenizarea masei de reacție, agitatorul are rolul important de aprovizionare a microorganismelor cu principalii nutrienți: surse de azot, carbon și oxigen.

Complexitatea unui sistem biologic are implicații asupra proiectării și optimizării funcționării bioreactorului datorită sensibilității lui la condiții chimice și fizice ale mediului [3,4] (în general celulele răspund nu numai la compoziția chimică a mediului, ci și la parametrii fizici cum ar fi: temperatura, efortul de forfecare și presiunea osmotică).

O cultură de microorganisme, ce metabolizează, poate fi descrisă pe baza proceselor macroscopice cum ar fi: viteza specifică a consumului de substrat, a creșterii și formării produsului și prin formularea interacțiunilor cu transferul de masă, energie și impuls, utilizând proprietățile fizice ale mediului extracelular [4].

Biosinteza penicilinei este influențată de compoziția mediului, *p*H, volumul inoculului, turația agitatorului, concentrația oxigenului dizolvat [5,6], concentrația inițială a substratului și timpul de biosinteză [7], temperatura [8] și viteza de alimentare a sursei de carbon [9,10].

Ing. RODICA-VIORICA ROMAN; ing. MARIA GAVRILESCU, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice Iași, prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic Iași, Facultatea de Chimie Industrială; dr. ing. MINODOR COJOCARU și biol. VASILE CĂPRARU, S.C. Antibiotice Iași

Tabelul 1

CARACTERISTICILE GEOMETRICE ŞI FUNCŢIONALE ALE BIOREACTOARELOR INDUSTRIALE PENTRU BIOSINTEZA PENICILINEI

Caracteristică	Bioreactor					
	R1*	R2*	R3**	R4**	R5**	R6**
D/d	2,32	2,32	2,32	2,9	2,79	3,22
H_L/D	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41
l/d	0,28	0,28	0,26	0,25	0,24	0,27
h/d	0,20	0,20	0,20	0,13	0,125	0,133
w/D	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103	0,103
R/D	0,896	0,896	0,896	0,917	0,862	0,708
A/D	0,217	0,217	0,455	0,269	0,269	0,269
$n_L/6$	3	3	4	3	3	3
$n_B/4$	1	1	1	1	1	1
S_G/S_C	0,36	0,36	-	-	-	-
$N(s^{-1})$	1,833	1,833	1,333	1,833	1,833	1,833
$P_g / V_L(KW/m^3)$	2,0	2,0	2,0	1,333	1,333	1,333
v_p (m/s)	7,2	7,2	5,2	5,75	5,98	5,18

* bioreactoare echipate cu turbine Rushton modificate

** bioreactoare echipate cu turbine Rushton clasice

Această lucrare prezintă efectul caracteristicilor hidrodinamice şi de transfer de masă ale bioreactoarelor industriale echipate cu agitatoare turbină Rushton cu palete clasice şi modificate, asupra procesului de biosinteză a microorganismului Penicillium chrysogenum, producător de pencilină G.

Materiale şi metode

Echipament, condiţii de operare

Biosintezele paralele ale penicilinei s-au desfăşurat în şase bioreactoare industriale cu volumul total de câte 63 m^3 echipate cu agitatoare turbină Rushton cu palete clasice şi modificate.

Agitatoarele cu palete modificate au fost proiectate în scopul obţinerii parametrilor impuşi de tehnologia de biosinteză a antibioticelor [11] şi anume:

- consum specific de putere pentru agitare, P_g / V_L = (2-2,5) KW / m^3;
- coeficient volumic de transfer de masă în condiţii abiotice, $k_L a$ = (500-600)h^{-1};
- viteza periferică a agitatorului, v_p = (7-8) m/s.

Paletele modificate s-au obţinut prin creşterea înălţimii paletelor clasice ale turbinei Rushton, simultan cu perforarea acestora [12-15]. Suprafaţa părţii pline a paletelor modificate este egală cu suprafaţa paletei clasice, iar fracţia de suprafaţă a perforaţiilor S_G / S_C este 0,36.

Discontinuizarea suprafeţei paletei reduce distanţa dintre două forfecări succesive şi pentru acelaşi consum de energie, măreşte eficienţa microamestecării ca urmare a creşterii numărului de forfecări. Aceasta are implicaţii directe asupra numărului de coalescenţe şi scindări succesive ale bulelor de gaz, favorabile transferului de masă gaz-lichid [12].

Caracteristicile geometrice şi funcţionale ale bioreactoarelor industriale echipate cu turbine modificate (bioreactoarele R1 şi R2) şi clasice (bioreactoarele R3-R6) sunt prezentate în tabelul 1.

Debitul volumic al aerului între 2000 cm^3/h și 375 cm^3/h în timpul biosintezei, a fost măsurat cu rotametru, iar turația agitatorului cu un tahometru. Consumul de putere a fost măsurat cu un wattmetru și a fost corectat pentru pierderile de putere prin frecarea în lagăre.

Senzorii utilizați (*p*H, temperatură, oxigen dizolvat) au fost localizați la jumătatea înălțimii bioreactorului, între două turbine.

Compoziția inițială a mediului pentru biosinteză include surse de energie, carbon, azot și substanțe minerale [16, 17].

Măsurarea concentrației oxigenului dizolvat

Concentrația oxigenului dizolvat C_L în lichidul de biosinteză a fost măsurată cu electrozi polarografici de tip Ingold.

Concentrația de saturație C* s-a determinat după aerarea mediului neinoculat la temperatura de biosinteză, până când concentrația oxigenului dizolvat a rămas constantă.

Proprietățile reologice ale lichidului de biosinteză

Comportarea reologică a lichidului de biosinteză s-a studiat cu un vâscozimetru cu cilindri tip Rheotest 2.1 (MLV-Prufgeratewerk Medingen) utilizând cilindrul S3 și primul domeniu de sensibilitate.

Vâscozitatea aparentă în diferite condiții de amestecare s-a calculat cu ecuația (1), iar datele reologice au fost corelate potrivit modelului legii puterii [16, 17].

$$\eta_a = \frac{K}{(11N)^{1-n}} \left(\frac{3n+1}{4n}\right)^n \quad (1)$$

Rezultate și discuții

Capacitatea de pompare și eficiența pompării lichidului

Agitatorul este asociat cu o pompă, iar debitul volumic de lichid antrenat de acesta, numit capacitate de pompare, este dependent de turația și dimensiunile agitatorului [18]:

$$q_d = N_{qd} N\, d^3 \quad (2)$$

Numărul de pompare N_{qd} poate fi calculat pentru o singură turbină cu ecuația [19]:

$$N_{qd1} = 6{,}2\ (h/d)\ (d/D)^{0,3} \quad (3)$$

Pentru N_i turbine se poate considera $N_{qd} = N_i N_{qd1}$.

Raportul dintre numărul de putere *Ne* și numărul de pompare N_{qd} reprezintă eficiența pompării, aceasta fiind mare când raportul Ne/N_{qd} este mic [20].

Valorile *Ne* au fost calculate cu relația [21, 22]:

$$Ne = 6\, f_c \quad (4)$$

recomandată sistemelor de amestecare ale căror simplexuri geometrice diferă de valorile standard. Modelul empiric al factorului de corecție este următorul:

$$f_c = (D/d)^{1,3}(H_L/D)^{0,3}(1/d)^{0,37}(h/d)^{0,35}(w/D)^{0,15}(R/D)^{-0,262} \times (3A/D)^{1,31}(n_L/n_1)^{0,71}(n_B/n_2)^{-1,05} \quad (5)$$

unde:

$n_1 = 6$ și $n_2 = 4$.

Datele privind capacitatea de pompare, numărul de putere și eficiența pompării lichidului pentru agitatoarele bioreactoarelor R1-R6, sunt prezentate în tabelul 2.

Eficiența pompării agitatoarelor modificate (bioreactoarele R1 și R2) este de peste două ori mai mare decât cea a agitatoarelor Rushton clasice, chiar pentru același consum specific de putere (de exemplu bioreactorul R3).

De asemenea, valorile numerelor de putere *Ne* ale agitatoarelor modificate sunt mai mici în comparație cu cele pentru agitatoarele clasice, datorită modificării curgerii fluidului în jurul și peste palete [13-15].

În spatele fiecărei palete a turbinei Rushton clasice se formează zone stagnante [23], din care apare o pereche de turbioane antrenate cu un efect combinat al mișcării lichidului în spatele marginii interioare verticale a paletei și al împletirii cu turbioanele din spatele celor două laturi orizontale.

În cazul turbinelor cu palete modificate, jeturile de lichid, ce trec prin perforații, elimină aceste zone stagnante și modifică condițiile formării turbioanelor antrenate.

Tabelul 2

EFICIENȚA POMPĂRII LICHIDULUI PENTRU AGITATOARELE BIOREACTOARELOR INDUSTRIALE

Caracteristică	Bioreactor					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Numărul de pompare, N_{qd} (-)	2,890	2,890	3,853	1,758	1,710	0,746
Capacitatea de pompare, $q_d(m^3/s)$	10,348	10,348	10,034	3,223	3,526	2,334
Factorul de corecție, f_c(-)	1,262	1,262	3,962	3,6	3,327	4,258
Numărul de putere, Ne (-)	7,572	7,572	23,772	21,6	19,962	25,548
Eficiența pompării, Ne/N_{qd} (-)	2,620	2,620	6,170	12,286	11,674	14,632

Tabelul 3

FRECVENȚA SCINDĂRII HIFELOR MICELIENE ȘI VOLUMUL ZONEI DE DISPERSIE PENTRU AGITATOARELE MODIFICATE ȘI CLASICE

Caracteristică	Bioreactor					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Volumul zonei de dispersie (m^3)	1,75	1,75	1,337	0,576	0,636	0,408
Frecvența scindării hifelor (s^{-1})	2,784	2,784	1,492	0,470	0,583	0,242

De asemenea, scăderea numerelor de putere ale agitatoarelor modificate poate fi explicată prin micșorarea forțelor de rezistență asociate mișcării paletelor, astfel pierderile de energie datorate rezistențelor sunt mici [13-15].

Zona de dispersie și frecvența scindării hifelor

Morfologia miceliului este o funcție de efortul de forfecare din bioreactor, viteza de creștere a biomasei și presiunea parțială a oxigenului, un rol important având creșterea, ramificarea și dispersarea (scindarea) hifelor [24].

Scindarea hifelor miceliene are loc când forțele de forfecare locale din bioreactor sunt mai mari decât forțele necesare ruperii peretelui celular. Deoarece disiparea locală de energie și intensitatea turbulenței sunt mai mari în vecinătatea agitatorului, este de așteptat ca scindarea hifelor să fie proporțională cu:

- numărul de treceri ale particulelor prin regiunea agitatorului;
- mărimea volumului în care forțele locale de forfecare turbulentă sunt mai mari decât flexibilitatea peretelui celular.

Frecvența scindării hifelor este proporțională cu frecvența de pătrundere a particulei în zona de dispersie (V_{disp}).

În volumul acestei zone, forțele de forfecare turbulentă sunt mai mari decât forțele necesare scindării peretelui celular al hifei [24]:

$$\lambda = k_o(Nd^3/V_L)\,(V_{disp}/V_L) \qquad (6)$$

Volumul zonei de dispersie este determinat de valoarea efortului de forfecare, dependentă de dispersia locală de energie în fluxul de lichid de la agitator.

Pentru curgerea radială a lichidului, volumul zonei de dispersie este:

$$V_{disp} = \frac{3,02384N^{0,75}d^{2,5}h}{\varepsilon^{0,25}} \quad (7)$$

Valorile λ și V_{disp} pentru agitatoarele investigate sunt prezentate în tabelul 3.

Agitatoarele modificate (bioreactoarele R1 și R2) de dimensiuni mai mari, măresc frecvența de scindare a hifelor fără consumuri suplimentare de energie (în comparație cu bioreactorul R3).

În zona de dispersie (regiunea microamestecării), mai mare pentru agitatoarele modificate, se produce, de asemenea, o forfecare intensă a bulelor de gaz și o fluidificare la forfecare a mediului vâscos, cu rezultatul intensificării transferului de oxigen potrivit conceptului lui Bajpai și Reuss [25], regiunea macro-amestecării devenind mult mai mică.

Coeficientul de transfer de masă al oxigenului

Coeficientul volumic de transfer de masă al oxigenului variază în timpul procesului de biosinteză, în principal datorită proprietăților reologice ale lichidelor nenewtoniene [14, 17].

În lucrarea [26] autorii au arătat că valoarea coeficientului volumic în lichidele de biosinteză k_La_b, poate fi exprimată în funcție de coeficientul volumic în soluție de sulfit k_La (la aceleași valori ale parametrilor procesului) și de vâscozitatea aparentă în condiții de amestecare η_a în următoarea formă:

$$k_La_b = k_La/e^x \quad (8)$$

unde:

$$x = 0,011 + 0,097 \ln \eta_a + 0,039 \ln^2 \eta a \quad (9)$$

Valorile k_La la presiunea parțială a oxigenului în bioreactor sunt corelate cu consumul specific de putere pentru agitare (P_g/V_L) și viteza superficială a aerului (v_s) adaptând modelul propus de Aiba [11] sistemelor de amestecare ale căror simplexuri geometrice diferă de valorile standard [14]:

$$k_La = 0,04255\left(\frac{P_g}{V_L}\frac{1}{f_c}\right)^{0,95}(v_s)^{0,67}p \quad (10)$$

Presiunea parțială medie a oxigenului este [11]:

$$p = \frac{p_i - p_e}{ln\frac{p_i}{p_e}} \quad (11)$$

unde:

$$p_i = 0,21\left(p_t + \frac{H_L}{10,3}\right) \quad (12)$$

și

$$p_e = 0,21p_t(1-E) \quad (13)$$

Indicii *i* și *e* indică intrarea și respectiv ieșirea din bioreactor, p_t este presiunea în bioreactor, iar E este eficiența transferului de oxigen:

$$E = \frac{oxigen\ \ transferat}{oxigen\ \ introdus} = 106,67\frac{k_LaV_L}{Q_g} \quad (14)$$

Coeficientul volumic al transferului de masă al oxigenului, k_La se obține din ecuația (10) prin metoda încercărilor succesive.

Un exemplu al variației vâscozității lichidului (ηa) și a coeficientului volumic de transfer de masă în soluție de sulfit (k_La) și în condiții de biosinteză (k_La_b), este prezentat în figura 1 pentru bioreactorul R2, variația acestor mărimi în celelalte bioreactoare fiind similară.

Vâscozitatea lichidului crește lent în primele 120-140 h ale biosintezei, de la 100 mPas la 400-500 mPas, apoi scade lent către finalul biosintezei până la 250-300 mPas.

Coeficientul volumic de transfer de masă în soluție de sulfit k_La, ia valori în funcție de debitul de aer între: 426-645 h^{-1}, pentru bioreactoarele R1și R2, cu turbine modificate; 300-390 h^{-1}, pentru

bioreactorul R3 la consum specific de putere egal cu cel al bioreactoarelor R1 și R2; 180-260 h^{-1}, pentru bioreactoarele R4-R6 la turație a agitatorului egală cu cea pentru bioreactoarele R1 și R2.

Coeficientul volumic de transfer de masă în condiții de biosinteză k_La_b, atinge valori maxime între 130-150 h ale biosintezei, acestea fiind de 80 h^{-1} în bioreactoarele R1 și R2, 50 h^{-1} în R3 și respectiv 40 h^{-1} în bioreactoarele R4-R6.

Deci, în biosinteza penicilinei, valorile k_La_b în bioreactoarele cu agitatoare modificate sunt de 1,7-2 ori mai mari decât în cele cu agitatoare clasice.

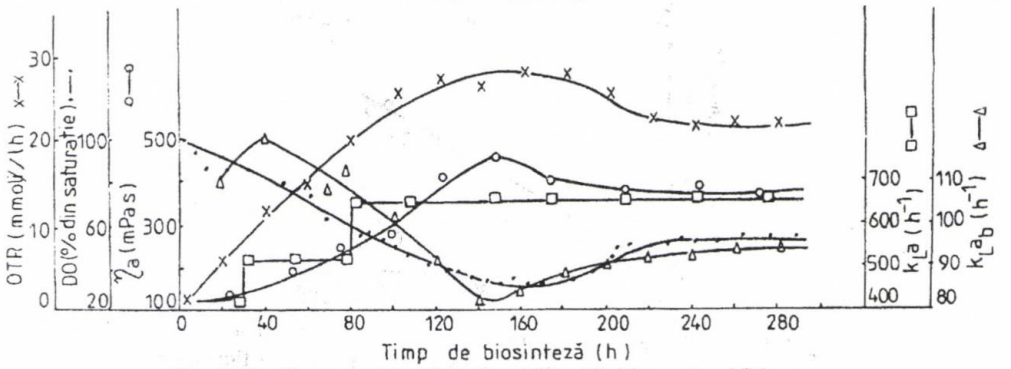


Fig. 1. Desfășurarea biosintezei penicilinei în bioreactorul R2

Viteza transferului de masă al oxigenului

Alimentarea cu oxigen necesită dizolvarea acestuia prin contactare gaz-lichid, urmată de distribuirea la microorganisme prin contactarea solid-lichid. Concentrația oxigenului dizolvat depinde de viteza relativă a transferului și a consumului acestuia de către microorganisme [27].

Presupunând că transferul oxigenului de la faza gazoasă la cea lichidă este limitat de rezistența filmului lichid din jurul bulei de aer, viteza transferului de oxigen este dată de ecuația:

$$OTR = k_La_b (C^* - C_L) \tag{15}$$

unde C^* și C_L sunt concentrația de saturație și respectiv, concentrația momentană a oxigenului dizolvat în mediul lichid.

La starea staționară viteza transferului de oxigen devine egală cu viteza consumării lui [27].

Un exemplu al variației concentrației oxigenului dizolvat (exprimată în procente din valoarea de saturație) și al variației vitezei transferului de oxigen în biosinteza penicilinei, este prezentat, de asemenea, în figura 1.

Concentrația oxigenului dizolvat este minimă (30-40% din valoarea de saturație) între 120 și 180 h de biosinteză în bioreactoarele R1 și R2 și între 100 și 160 h în bioreactoarele R3-R6.

Prin urmare, agitatoarele clasice și modificate creează condiții diferite în bioreactoare, la care celulele par a se adapta prin modificări structurale și funcționale.

Valorile $(OTR)_{max}$ în bioreactoarele cu turbine modificate sunt mai mari decât cele din bioreactoarele cu turbine clasice, între acestea și coeficienții volumici de transfer de masă k_La și k_La_b, existând o directă proporționalitate (fig. 2).

În consecință, activitățile respiratorii ale celulelor în culturile amestecate cu agitatoare modificate sunt intensificate.

Concentrația de penicilină

Variația concentrației penicilinei în lichid în timpul biosintezei este prezentată în figura 3, constatându-se că diferențele dintre bioreactoare devin evidente în a doua parte a biosintezei.

În bioreactoarele R4-R6 concentrația penicilinei nu mai crește peste vârsta de 220 h a culturii și prin urmare biosinteza este încheiată.

Condițiile hidrodinamice creeate în bioreactoarele cu turbine modificate permit desfășurarea biosintezei până la 280-300 h cu acumulare continuă de antibiotic.

Viteza specifică a producerii antibioticului Q_p (fig. 4), înregistrează un maxim în faza creșterii exponențiale a celulelor în primele 40-60 h, apoi scade continuu în bioreactoarele cu turbine clasice și se

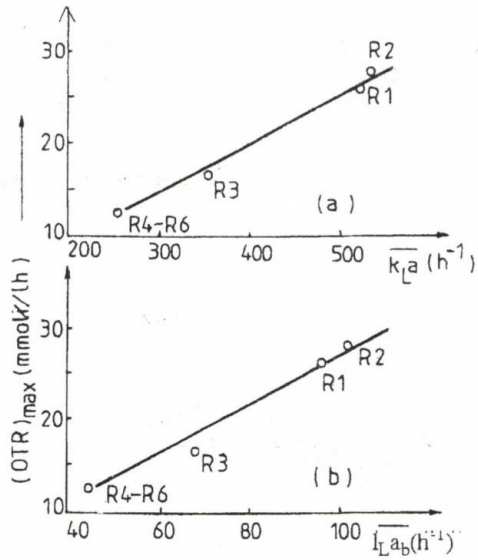


Fig. 2. Relația dintre viteza maximă a transferului de oxigen: a) coeficientul mediu volumic de transfer de masă în soluție de sulfit; b) coeficientul mediu volumic de transfer de masă în lichidul de biosinteză a penicilinei

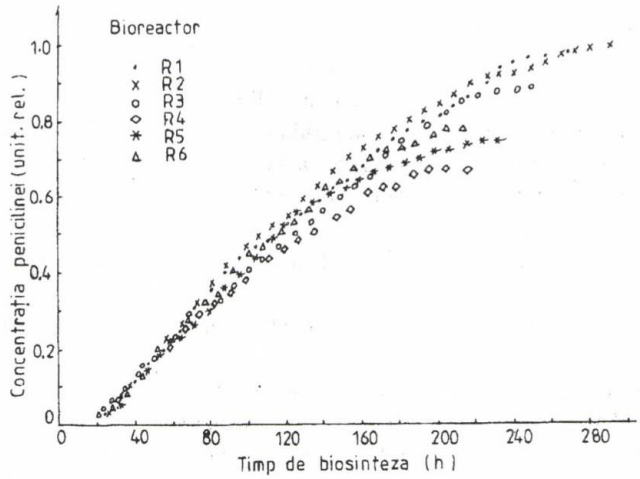


Fig. 3. Variația concentrației penicilinei în timpul biosintezei în bioreactoarele industriale

menține la o valoare mai mare și constantă în bioreactoarele cu turbine modificate.

Relația dintre intensitatea amestecării (exprimată prin consumul specific de putere pentru agitare P_g/V_L, pentru agitare-aerare P_T/V_L și numărul Reynolds) și concentrația relativă a antibioticului, este prezentată în figura 5.

Pe lângă consumul de energie pentru agitarea lichidului și comprimarea aerului, o deosebită importanță pentru realizarea condițiilor optime desfășurării biosintezei penicilinei, o prezintă turația și diametrul agitatorului, de care depind mărimi ca numărul Reynolds, volumul zonei de dispersie și frecvența scindării hifelor (fig. 6).

Cantitatea de penicilină obținută pentru 1KWh energie consumată pentru agitarea lichidului și comprimarea aerului (fig. 6) este cu cel puțin 13% mai mare în bioreactoarele echipate cu turbine modificate, în care și valorile OTR, V_{disp} și λ/k_o sunt maxime.

Concluzii

În lucrare a fost prezentată o analiză a bioreactoarelor industriale cu agitatoare modificate și clasice prin prisma condițiilor hidrodinamice și de transfer de masă în sistem abiotic și în biosinteza penicilinei G.

Agitatoarele bioreactoarelor R1 și R2 cu volumul de câte 63 m^3 au fost modificate în scopul obținerii parametrilor funcționali impuși de industria de biosinteză a antibioticelor și anume:

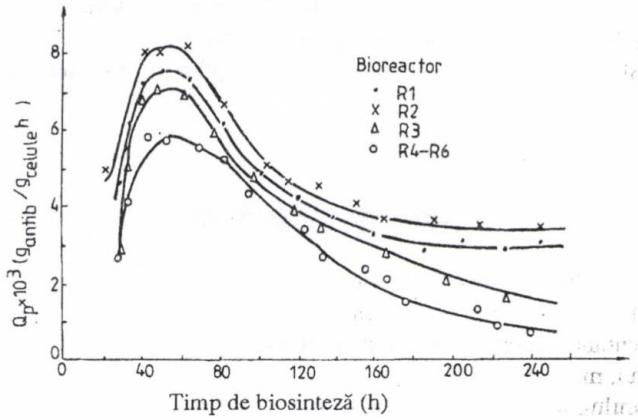


Fig. 4. Variația vitezei specifice a producerii penicilinei în bioreactoarele industriale

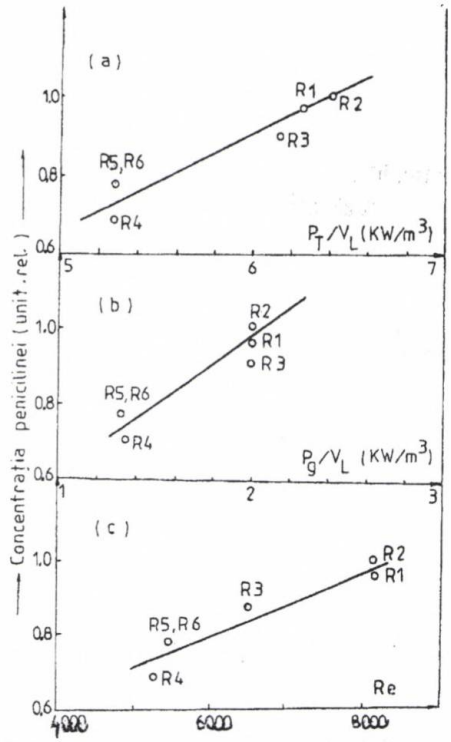


Fig. 5. Relația dintre concentrația penicilinei: a) consumul specific de putere pentru agitarea lichidului și comprimarea aerului; b) consumul specific de putere pentru agitarea lichidului ; c) numărul Reynolds

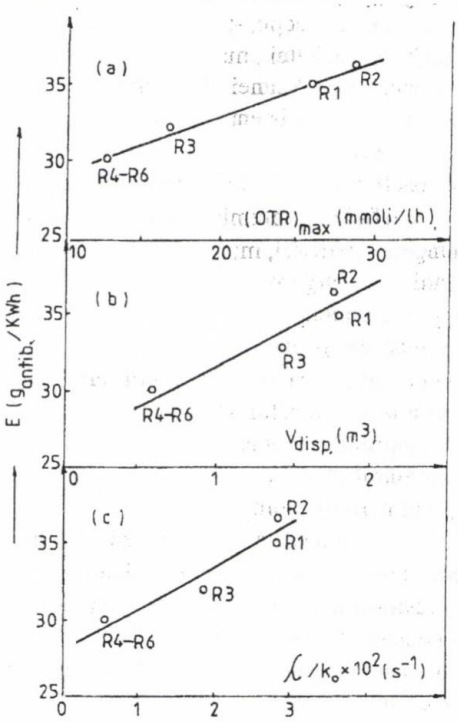


Fig. 6. Relația dintre eficiența producerii penicilinei: a) viteza maximă a transferului de oxigen; b) volumul zonei de dispersie; c) frecvența scindării hifelor

- consum specific de putere pentru agitare, P_g/V_L = (2-2,5) KW/m^3;
- coeficient volumic de transfer de masă în sistem abiotic, k_La = (500-600) h^{-1};
- viteză periferică a agitatorului, v_p = (7-8) m/s.

Modificarea agitatoarelor constă în mărirea diametrului acestora și a suprafeței paletelor, concomitent cu practicarea unor perforații astfel încât raportul dintre suprafața perforațiilor și suprafața părții pline a fiecărei palete să fie 0,36.

Bioreactoarele R1 și R2 sunt comparate cu bioreactorul R3 (cu același consum specific de putere P_g/V_L = 2 KW/m^3) și cu bioreactoarele R4-R6 (cua ceeași turație a agitatorului, N = 1,833 s^{-1}).

Compararea bioreactoarelor în privința parametrilor hidrodinamici (capacitatea de pompare, numărul de putere, eficiența pompării, numărul Reynolds, volumul zonei de dispersie, frecvența revenirii și a scindării hifelor în regiunea agitatorului) și a parametrilor transferului de masă (coeficientul volumic de transfer de masă în sistem abiotic și în lichidul de biosinteză) pune în evidență superioritatea bioreactoarelor cu turbine modificate.

Relația dintre concentrația relativă a penicilinei, eficiența producerii penicilinei și parametrii hidrodinamici și de transfer de masă, este de directă proporționalitate.

Agitatoarele turbină Rushton modificate nu necesită adaptări ale ansamblului motor și sunt ușor de confecționat.

Notații

A - distanța dintre turbină și baza bioreactorului, m;
C* - concentrația de saturație a oxigenului dizolvat, mmoli;
C_L - concentrația momentană a oxigenului dizolvat, mmoli;
d - diametrul agitatorului, m;
D - diametrul bioreactorului, m;
DO - concentrația oxigenului, % din saturație;
E - eficiența transferului de oxigen / $g_{antib.}$, KWh;
f_c - factor de corecție, -;
h - înălțimea paletei , m;
H_L - înălțimea coloanei de lichid, m;
K - indice de consistență, $mPas^n$;
k_o - constantă, -;
k_La - coeficient volumic de transfer de masă în sistem abiotic, h^{-1};
k_La_b - coeficient volumic de transfer de masă în lichid de biosinteză, h^{-1};
l - lungimea paletei, m;
n - indice de curgere, -;
n_1,n_2 - constante, -;
n_B - număr de șicane, -;
n_L - numărul de palete ale agitatorului, -;
N - turația agitatorului, s^{-1};
N_i - numărul de turbine, -;
Ne - numărul de putere, -;
N_{qd} - numărul de pompare, -;
OTR - viteza transferului de oxigen, mmoli/1h;
p - presiunea parțială a oxigenului, atm;
p_t - presiunea internă a bioreactorului, atm;
P_g - consum de putere la agitare, W;
P_T - consum de putere pentru agitare și comprimarea aerului, W;
q_d - debitul volumic al fluidului, m^3/s;
Q_g - debitul volumic al aerului, m^3/h;
Q_p - viteza specifică a producerii antibioticului, $g_{antib.}/g_{celule}$ h;
R - distanța dintre turbine, m;
R1-R6 - bioreactoare;
S_C - suprafața părții pline a paletei, m^2;
S_G - suprafața perforațiilor aplicate pe paletă, m^2;
v_p - viteza periferică a agitatorului, m/s;
v_s - viteza superficială a aerului, m/h;
V_{disp} - volumul zonei de dispersie, m^3;
V_L - volumul lichidului, m^3;
w - lățimea șicanei, m;
ε - disiparea locală de energie pe unitatea de masă, W/kg;
η_a - vâscozitatea aparentă în condiții de amestecare, mPas;
λ - frecvența scindării hifelor, s^{-1}.

Bibliografie

1.KASTANEK, F., ZAHRADNIK, J., RYLEK, M. și CERMAK, J., Int. Chem. Eng., **20**, 1980, p. 56
2. BANKS, G.T., Topics in Enzyme and Fermentation Biotechnology, (Wiseman, A. Ed.) John Willey Sons, New York, **3**, 1979, p. 170
3. ENGASSER, J.M., Chem. Eng. Sci., 43, 1988, p. 1739
4. MOSER, A., Biotechnology, (Brauer, H. Ed.), VCH Verlasgesellschaft, Weinheim, **2**, 1985, p. 352
5. VARDAR, F. și LILLY, M. D., Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., **14**, 1982, p. 203
6. ATKINSON, B. și MAVITUNA, F., Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook, Stockton Press, New York, 1991, p. 210
7. LIM, H.C. și LEE, K.S., Biotechnology, (Rehm, H.J. și Reed, G. Ed.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **4**, 1991, p. 509
8. CONSTANTINIDES, A., SPENCER, J.L. și GADEN, E.L., Biotechnol. Bioeng., **12**, 1970, p. 1081
9. BAJPAI, R.K. și REUSS, M., Biotechnol. Bioeng., **23**, 1981, p. 717
10. BAJPAI, R.K. și REUSS, M., J. Chem. Technol. Biotechnol., **30**, 1980, p. 332
11. AIBA, S., HUMPHREY, A.E. și MILLIS, N.P., Biochemical Engineering, Academic Press, New York, Londra, 1973, p. 195
12. SAUCIUC, A., ROMAN, R.V., GAVRILESCU, M., PINTILIE, A. și PASCAL, A., Brevet RO 99730, 1989
13. ROMAN, R.V. și GAVRILESCU, M., Acta Biotechnol., **14**, 1994, p. 181
14. ROMAN, R.V., TUDOSE, R.Z., GAVRILESCU, M., COJOCARU, M. și LUCA, S., Acta Biotechnol., **2**, 1996,
15. ROMAN, R.V. și TUDOSE, R.Z., Chem. Eng.J., **61**, 1996, p. 83
16. GAVRILESCU, M., ROMAN, R.V. și EFIMOV, V., Acta Biotechnol., **12**, 1992, p. 383
17. GAVRILESCU, M., ROMA, R.V. și EFIMOV, V., Acta Biotechnol., **13**, 1993, p. 59
18. OOSTERHUIS, M.M.G., Scale-up of Bioreactors. A Scale-down Approach, teză de doctorat, Delft, 1984
19. BOWEN, L.R., Chem. Eng., **9**, 1986, p. 55
20. NAGATA, S., Mixing. Principles and Applications, John Willey Sons Halsted, Tokyo, New York, 1975
21. ROMAN, R.V., GAVRILESCU, M. și EFIMOV, V., Hung. J. Ind. Chem., **20**, 1992, p. 155
22. ROMAN, R.V. și GAVRILESCU, M., Hung. J. Ind. Chem., **22**, 1994, p. 111
23. VAN'T RIET, K., Turbine Agitator Hydrodynamics and Dispersion Performance (teză de doctorat), Delft, 1975
24. VAN SUIJDAM, J.C. și METZ, B., Biotechnol. Bioeng., **23**, 1981, p. 111
25. BAJPAI, R.K. și REUSS, H., Can. J. Chem. Eng., **60**, 1982, p. 384
26. ROMAN, R.V., GAVRILESCU, M., SAUCIUC, A. și ASANDULUI, V., Rev. Chim. (București), **44**, 1993, p. 817
27. KARGI, F. și MOO-YOUNG, M., Comprehensive Biotechnology. The Principles Applications and Regulation of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine,, Pergamon Press, **2**, 1985

Intrat în redacție: 8 V 1996

PUBLICITATE

ÎN PAGINILE

REVISTEI DE CHIMIE

CRISTINA CIMPOERU
EMILIA BĂRBULESCU

Monomeri şi polimeri organici utilizaţi ca inhibitori de coroziune

C.Z.: 66.022.373

The paper presents a comparative study on some corrosion organic inhibitors, in hydrochloric acid medium, for a non-passivated stainless steel, using the electrochemical method for the corrosion currents determination.

Aminele şi derivaţii sunt bine cunoscuţi ca inhibitori de coroziune [1-4]. Aminele cu greutate moleculară mare, ca octadecilamina [5] sunt utilizate frecvent, dar un interes mai mare al cercetătorilor s-a manifestat faţă de aminele cu greutate moleculare mai scăzută, ca octilaminele [6,7]. Acest tip de amine este avantajos la utilizarea în soluţii apoase, având o solubilitate relativ ridicată în apă.

Acţiunea aminelor alifatice primare asupra fierului, în acid clorhidric, a fost studiată [8], arătându-se că eficienţa inhibitoare creşte odată cu creşterea numărului atomilor de carbon din moleculă.

Sărurile cuaternare de amoniu au fost utilizate foarte frecvent ca inhibitori ai coroziunii fierului şi oţelului [9]. Halogenurile sunt derivaţii cei mai eficienţi deoarece efectul inhibitor al ionului de amoniu cuaternar se măreşte prin aşa-numitul efect sinergetic [10].

Parametrii care influenţează acţiunea de inhibare a aminelor alifatice şi a sărurilor de amoniu cuaternar au fost studiaţi [11], stabilindu-se [12] că inhibarea coroziunii se face prin formarea unui strat bimolecular la suprafaţa metalului. Inhibarea este dependentă de tăria atracţiei dintre amină şi suprafaţa metalului [13] şi este, de asemenea, în funcţie de mărimea şi hidrofobicitatea legăturii de carbon a aminei. Pe suprafaţa oţelului, aminele se leagă prin cel puţin două mecanisme ce apar simultan: formarea unei legături chimice între azotul aminei şi un atom de fier al suprafeţei şi formarea unei legături de hidrogen între amina şi atomii de oxigen de pe suprafaţă.

Fenomenul de inhibare a coroziunii creşte cu creşterea lanţului aminei până la aproximativ 10 atomi de carbon, pentru valori de 11-14 atomi de carbon inhibarea fiind mai redusă [11].

Acelaşi fenomen se manifestă pentru o pereche monomer/polimer, eficienţa polimerului fiind mai mare decât a monomerului [12].

Partea experimentală

Determinările experimentale au fost efectuate pentru patru compuşi organici notaţi convenţional NB016, EO, P155 şi PA. Toate aceste substanţe au structuri tip amoniu cuaternar aciclic şi ciclic, anionul fiind pentru toate Cl^-. Ele sunt solubile în apă, o descriere succintă a lor fiind dată în cele ce urmează:

- NBO16 - clorura de amoniu cuaternar aciclică (monomer);
- EO - polimer aciclic cu azot cuaternar;
- P155 - clorura de alchilen - N - piridiniu (monomer);
- PA - poliamină alifatică.

Chim. CRISTINA CIMPOERU, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, Bucureşti; dr. ing. EMILIA BĂRBULESCU, Institutul de Cercetare şi Proiectare Tehnologică pentru Construcţii de Maşini, Bucureşti

Tabelul 1

DATE ELECTROCHIMICE OBȚINUTE ÎN ACID CLORHIDRIC 5% CU DIFERIȚI INHIBITORI, la 25°C, OȚEL 18-8 Cr-Ni

Soluția	i_{cor}, mA.cm^{-2}	% EI
HCl 5%	1.10^{-1}	-
HCl 5%+NBO16 0,1%	$3,4 . 10^{-2}$	66
HCl 5%+NBO16 1 %	$2,9 . 10^{-2}$	71
HCl 5%+EO 0,1%	$1,9.10^{-2}$	81
HCl 5%+EO 1%	$1,2.10^{-2}$	88
HCl 5%+P155 0,1%	$1,3.10^{-2}$	87
HCl 5%+P155 1%	$1,2 . 10^{-2}$	88
HCl 5%+PA 0,1%	$5 . 10^{-2}$	50
HCl 5%+PA 1%	$7,5 . 10^{-3}$	92,5

Tabelul 2

DATE ELECTROCHIMICE OBȚINUTE ÎN ACID CLORHIDRIC 10% CU DIFERIȚI INHIBITORI, LA 25°C, OȚEL 18-8 Cr-Ni

Soluția	i_{cor}, mA.cm^{-2}	% EI
HCl 10%	$1,4.10^{-1}$	-
HCl 5%+NBO16 0,1%	$5,6 . 10^{-2}$	60
HCl 10%+NBO16 1 %	$4,5 . 10^{-2}$	67,8
HCl 10%+EO 0,1%	$3,2.10^{-2}$	77,1
HCl 10%+EO 1%	$2,2.10^{-2}$	84,2
HCl 10%+P155 0,1%	3.10^{-2}	78,5
HCl 10%+P155 1%	$2,8 . 10^{-2}$	80
HCl 10%+PA 0,1%	$3,5 . 10^{-2}$	75
HCl 10%+PA 1%	$0,9 . 10^{-3}$	93,5

Determinările de eficiență ca inhibitori de coroziune ai acestor substanțe s-au efectuat în soluții de acid clorhidric 5% și 10%, pe un oțel 18-8 Cr-Ni nepasivat anterior.

Metoda de lucru utilizată a fost a trasării curbelor de polarizare electrochimică (metoda potențiostatică clasică). Pantele Tafel ale curbelor obținute s-au folosit la calcularea curenților de coroziune i_{cor} (mA.cm^{-2}).

Densitățile de curent de coroziune s-au utilizat la calcularea eficienței de inhibiție procentuală, după formula:

$$\% EI = [(i_o - i) / i_o] \times 100$$

unde i_o este densitatea de curent de coroziune în soluție de acid fără inhibitor, iar *i* este densitatea de curent de coroziune în soluția de acid cu inhibitor.

Datele electrochimice obținute din curbele ridicate la diverse concentrații de acid clorhidric și inhibitori sunt prezentate în tabelele 1 și 2.

Rezultate şi discuţii

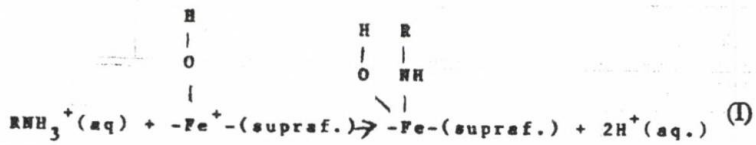
Din datele tabelului 1 se poate observa faptul că, exceptând inhibitorul PA 0,1%, toţi ceilalţi inhibitori au eficienţe bune şi foarte bune, între 66% şi 92,5%. Se poate remarca, de asemenea, eficienţa mai mare a polimerului EO faţă de cea a monomerului sau NBO16, precum şi creşterea cu câteva procente (de la 1% la 5%) a eficienţei cu creşterea concentraţiei inhibitorului. Pentru polimerul PA, creşterea eficienţei este semnificativă (~ 40%) la mărirea concentraţiei cu un ordin de mărime.

Tabelul 2 arată eficienţe bune pentru toţi inhibitorii, diferenţele de eficienţă la creşterea cantităţii de inhibitor fiind aproape nesemnificative, cu excepţia polimerului PA.

Comparând datele pentru cele două concentraţii de acid clorhidric (5% şi 10%), se poate afirma că inhibitorii NBO16, EO şi P155 au eficienţe invers proporţionale cu concentraţia acidului clorhidric. Excepţia este polimerul PA a cărui eficienţă la o concentraţie a sa de 1%, nu depinde de concentraţia acidului clorhidric.

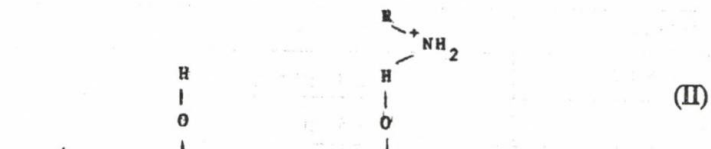
Prin corelaţie cu rezultatele obţinute şi de alţi autori, se poate afirma că protecţia unui oţel împotriva coroziunii se realizează, în cazul utilizării unor săruri de tip amoniu cuaternar, printr-un mecanism care trebuie să ţină seama de următoarele premize:

- în soluţii acide, atunci când amina are anioni adsorbabili (halogeni), aceştia se absorb pe suprafaţa metalului prin crearea unor dipoli orientaţi, care fac să crească adsorbţia cationilor organici pe aceşti dipoli;
- în soluţii acide, aminele se află sub forma protonată RNH_3^+, la interfaţa fier/amină având loc adsorbţia aminei fără oxidarea atomilor de fier ai suprafeţei şi fără dislocuirea ionilor de oxid sau hidroxid din stratul pasiv. Adsorbţia apare printr-un mecanism non-substitutiv (ecuaţia I) sau prin legături de hidrogen (ecuaţiile II şi III).

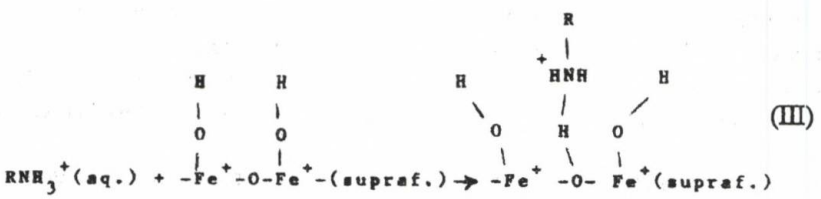


(I)

În mecanismul non-substitutiv, numărul de coordinaţie al atomului de fier al suprafeţei scade cu o unitate şi apar legături între un ion de fier al stratului de suprafaţă şi azotul aminei, formând o amină secundară.



(II)



(III)

Ecuaţiile II şi III apar în formarea legăturilor de hidrogen dintre amina şi oxidul sau hidroxidul de pe suprafaţă. În ecuaţiile I şi II ionul de hidroniu este produs de reacţie. Nici una dintre reacţii nu schimbă starea de oxidare a reactanţilor.

Aceste două mecanisme descrise pot acţiona simultan, rezultatul fiind o acoperire protectoare a suprafeţei metalice prin absorbţie fizică, cu o bună eficienţă anticorosivă.

Concluzii

Cele patru substanţe organice cu structuri tip amoniu cuaternar aciclic şi ciclic, cu anion Cl^- sunt inhibitori eficienţi în acid clorhidric 5% şi 10%, eficienţa lor fiind invers proporţională cu creşterea concentraţiei acidului clorhidric (excepţie inhibitorul PA).

Mărirea concentrației inhibitorului de la 0,1% la 1% produce un efect semnificativ asupra eficienței, o eventuală utilizare practică a acestora putând fi eficientă și la concentrația de 0,1%.

Având în vedere utilizarea substanțelor organice studiate ca adaosuri la agenți de luciu în electrodepuneri, este interesant de observat că ele pot acționa în prima fază prin adsorbția lor fizică pe suprafețe metalice ca inhibitori de coroziune, oferind o șansă în plus durabilității acoperirii lucioase.

Concluzii

1.LYKINA, N.B., MARSHAKOV, A.I. și MIKHAILOVSKII, Y.N., Zashch. Metall., **26**, 1990, p. 333
2. AGAEV, N.M., ASLANOV, T.A., MUSTAFAEV, R.I. și GEIDAROVA, G.D., Zashch. Metall., **25**, 1989, p. 992
3. AL-SUHYBANI, A.A., Corros. Prev. Control, **37**, 1990, p. 11
4. LEVICHEV, A.N. și KARDASH, N.V., Zashch. Metall., **27**, 1989, p. 31
5. HAUPT, L. și MEISSNER, J., Korrosion (Dresda) **20**, 1989, p. 31
6. CHATTERJEE, P. și SINGH, D.D.N., J. Electorchem. Soc. India, **38**, 1989, p. 277
7. SHEN, H.W. și SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., Corrosion, **45**, 1989, p. 720
8. PERBONI, G. și ROCCHINI, G., International Conference on Corrosion Inhibition, Dallas, May, 1983, p. N29
9. FRIGNANI, A., ZUCCHI, F. și MONTICELLI, C., Br. Corros. J., **18**, 1983, p. 19
10. ROZENFELD, I.L., Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, New York, 1981, p. 109
11. FOKIN, A.V., POSPELOV, M.V. și LEVICHEV, A.N., Zashch. Metall., **19**, 1981, p. 524
12. SCHMITT, G., Proceedings of the 6th Symposium European on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Sez. 1, 1985, Suppl. NB.
13. BRAUN, R.D., LOPEZ, E.E. și VOLLMER, D.P., Corrosion Sci., **34**, nr. 8, 1993, p. 1251
14. HETTIARACHCHI, S., CHAN, Y.W., WILSON Jr., R.B. și AGARWALA, V.S., Corrosion, **45**, nr. 1, 1989, p. 30

Intrat în redacție: 15 X 1996

CEA MAI BUNĂ ALEGERE !

Compartimentul de Ediție și Reprografiere din *CHIMINFORM DATA* vă stă la dispoziție cu următoarele servicii:

Tipărire de:

- cărți, reviste, broșuri și cataloage

Realizare de:

- materiale publicitare (pliante, afișe)
- ambalaje
- etichete
- cărți de vizită
- antete
- invitații
- imprimate

CALITATE, PROMPTITUDINE, PREȚURI ACCESIBILE !

BIOTEHNOLOGIE Procese metilante - IX

În legătură cu posibila ieşire a unor derivaţi metilanţi ai aminoacizilor dintre limitele metabolismului cuaternar, dar şi cu referire la împlinirea metabolismului ternar fundamental cu cel al azotului (şi deci trecerea la metabolismul cuaternar). În figura 3 vor fi prezentate o serie de structuri care vor ilustra aceste direcţii metabolice.

Compuşii din figura 3 sunt în ordinea prezentării lor grafice următorii: (XVIII)-N-metil-tiramina (din Hordeum vulgare); (XIX)-N-dimetil-tiramina (din Hordeum vulgare); (XX)-hidroxidul de trimetil-tirozil-amoniu (din Hordeum vulgare, Magnolia grandiflora şi Phellodendron amurense); (XXI)-hidroxidul de trimetil-amoniu al 3-hidroxid-tiraminei (din Stetsonia coryne); (XXII)-hidroxidul de trimetil amoniu al 4-metoxi, 3-hidroxi-fenil-alanil-aminei (din Magnolia grandiflora); (XXIII)-narceina (din opiu); (XXIV)-colamina (în stare liberă în multe plante); (XXV)- N-metil-colamina (în Neurospora crassa); (XXVI)-N-dimetil-colamina (în stare esterificată în alcaloizii vegetali cassaină, cassoidină şi coumingină); (XXVII)-hidroxidul de trimetil-acetil-coliniu (în Secale cornutum, Herba capsella bursa pastoris, Atrocarpus integra etc.); (XXVIII)-sulfatul acid de trimetil-coliniu (în Aspergillus sydonis, Penicillium chrysogenum şi în lichenii Rocella hypomecha, linearis etc. dar şi în rădăcinile multor plante ca rezervă de sulf); (XXIX)-1-CH_3-carbostirilul (în Galipea cusparia); (XXX)-casimiroina (în Casimiroa edulis); (XXXI)-echinopsina (în Echinops sp.); (XXXII)-platidesmina (în Platydesma campanulata); (XXXIII)-edulenia (în Casimiroa edulis şi Lunasia amara) şi (XXXIV)-lunamarina şi (XXXIV)-lunamarina (formată ca suplimet structural punctat, în Lunasia amara) şi (XXXV)-cupsareina (în Galipea cusparia).

Din examinarea structurii compuşilor (XVIII), (XIX), (XX), (XXI) şi (XXII) se desprinde concluzia că aceştia ar fi putut fi formaţi prin decarboxilarea aminoacizilor corespunzători (care ar fi avut la atomii de carbon marcaţi prin asterisc o grupare -COOH în locul unuia dintre atomii de hidrogen) aşa cum anticipăm în cazul prezentării compuşilor în figura 3. De altfel, compuşii de mai sus alcătuiesc o adevărată serie în care au loc progresiv diferite procese. Astfel compuşii (XVIII), (XIX) şi (XX), toţi prezenţi în Hordeum vulgare, provin unul din altul prin procese metilante succesive alcătuind următoarea serie genetică: (XVIII) —> (XIX) —> (XX). De asemenea, putem considera că şi compuşii (XX), (XXI) şi (XXII) toţi săruri cuaternare de amoniu, formează, de asemenea, o serie genetică, în sensul de a proveni unii din alţii prin procese de hidroxilare nucleară şi de metilare a hidroxilului fenolic. Această serie ar fi (XX) —> OH —>(XXI)—>CH_3—>(XXII), în concepţia noastră ar fi realizată în Magnolia grandiflora chiar dacă se comunică numai prezenţa primului şi a ultimului termen în acest taxon. Credem că este mai degrabă vorba de faptul că în Magnolia grandiflora compusul (XXI) deşi există încă nu a fost identificat, deoarece compusul (XXII) poate proveni mai curând din compusul (XXI) printr-un proces metilant decât din compusul (XX) printr-un proces metoxilant. De altfel asemenea procese metoxilante, la nucleul aromatic nu sunt încă demonstrate în cazul biosistemelor. Asupra structurii, ceva mai complicate a compusului (XXIII) menţinem presupunerea de a avea aceeaşi origine aminoacidică decarboxilativă. Remarcăm în treacăt rolul metilărilor fenoxilice în protecţia anti *orto*-chinogenă. De asemenea, atragem atenţia asupra structurii salicilice a celui de al doilea fragment aromatic, fapt care poate sugera un mecanism biosintetic acetogeninic de tip SCP [3]. În ceea ce priveşte fragmentul aromatic purtător al grupei etil-dimetil-aminice acesta prezintă o foarte pronunţată asemănare cu un binecunoscut compus cu efect halucinogen asupra organismului uman (i.e. mezcalina). Compusul (XXIV)-colamina (sau aminoetanolul) un compus cu foarte amplă răspândire în regnul vegetal şi cu implicaţii majore (evident sub forma unui derivat al său) în fiziologia sistemului nervos, poate fi conceput în termenii unei origini amino-acidic-decarboxilative, ea avându-şi originea în HO-alanină, adică în treonină. Am utilizat în mod intenţionat termenul de HO-alanină pentru a desemna treonina din dorinţa de a sublinia faptul că mulţi derivaţi (aminoacizi) ai alaninei se formează prin procesul de cuplare a treoninei cu anumiţi radicali eliminând apă între gruparea oxidril a treoninei şi un atom de hidrogen al acelor radicali. O asemenea situaţie este bine-cunoscută în cazul biosintezei triptofanului, dar am prezentat-o şi în cazuri ceva mai particulare şi, zicem noi, foarte interesante, cum ar fi acelea ale aminoacizilor pirimidinici. Pentru a sublinia această posibilă origine a colinei [1], în formula din figura 3 am marcat cu un asterisc atomul de carbon care ar fi suferit procesul decarboxilativ. În acest sens ne permitem o scurtă paralelă cu un compus foarte asemănător cisteamina, despre care se presupune, de asemenea, că are o origine aminoacidic decarboxilativă aflată în persoana cisteinei.

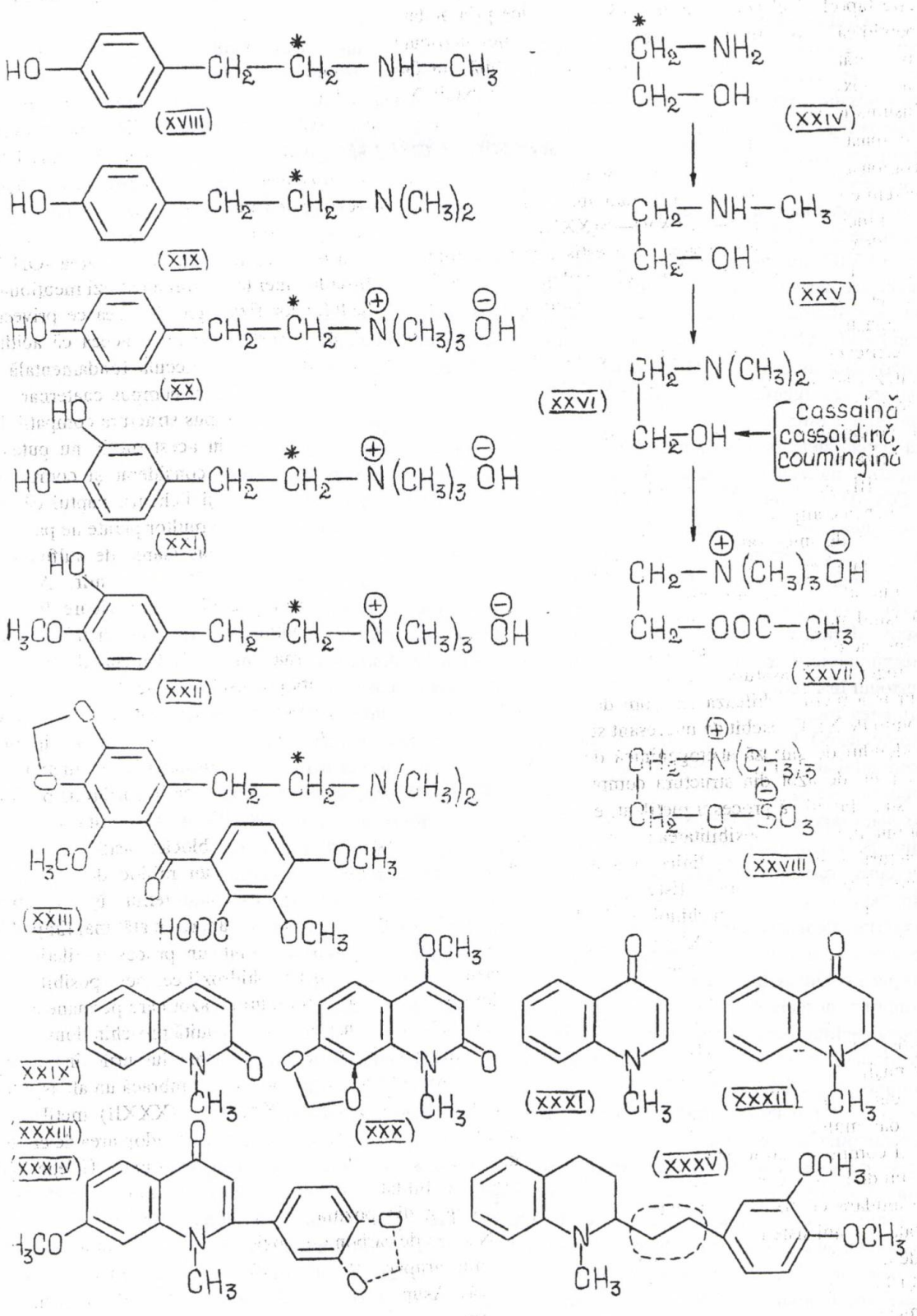

HO
CH2
CH2
NH
CH3
(XVIII)
N(CH3)2
(XIX)
N(CH3)3
OH
(XX)
(XXI)
H3CO
(XXII)
(XXIII)
HOOC
OCH3
(XXIV)
NH2
(XXV)
(XXVI)
cassaină
cassaidină,
coumingină
OOC
CH3
(XXVII)
SO3
(XXVIII)
(XXIX)
(XXX)
(XXXI)
(XXXII)
(XXXIII)
(XXXIV)
(XXXV)

Fig. 3.

Ceea ce este însă deosebit de interesant pentru compusul nostru (colamina), spre deosebire de cisteamina este faptul că el contractează legături esterice prin acilarea nu a grupei $-NH_2$ ci a celei -OH. Legătura peptidică a cisteaminei în coenzima A este bine-cunoscută. Totuși acest compus bivalent (în sensul de a avea atât grupă $-NH_2$ cât și grupă -OH acilabilă) nu face obiceiul unei acilări polimerice cu un acid dicarboxilic. Acest fapt, care altfel ar fi foarte probabil, în general ține de o regulă a biopolimerilor de a-și însuma legăturile polimerice în același sens. După cum se poate constata compusul (XXIV) poate deveni compusul (XXV) printr-un proces metilant așa cum acesta, la rândul său, poate deveni în același fel compusul (XXVI). Examinarea structurii compușilor de mai sus conduce la ideea că prin procese metilante putem considera că ne aflăm în fața unei serii genetice de compuși (în sensul genezei, formării, unora din alții) metilați:(XXIV)—>(XXV)—>(XXVI)—>(XXVII). În ceea ce privește compușii (XXVI), (XXVII) și (XXVIII) am putea spune că aceștia ilustrează rolul de piesă de legătură jucat de gruparea -OH în procesele derivativizării colaminei. Cuplajul esteric al N-dimetil-colaminei la cei trei alcaloizi menționați nu face altceva decât să le ofere acestora nuanța finală a efectului lor fiziologic. În ceea ce privește compusul (XXVII) bine-cunoscuta acetil-colină, cea mai evidentă observație rămâne aceea că acidul esterificant al grupei -OH alcoolice nu este altul decât acidul acetic, adică molecula fundamentală a sintezei acetogeninice, fapt care pledează pentru o vechime foarte mare a acestui compus cuaternar. În sprijinul acestei idei vine, desigur, și structura deosebit de simplă a acestui compus structura compatibilă cu potențialele informaționale foarte scăzute ale primelor biosisteme care din acest motiv nu puteau sintetiza molecule foarte complicate. În sensul celor spuse mai sus trebuie considerat și compusul (XXVIII) găsit în taxoni aflați la un nivel evolutiv destul de modest (fungi și licheni). Faptul că un asemenea compus constituie o formă de rezervă a sulfului în sistemul radicular al multor plante ne pare ca deosebit de interesant mai ales dacă îl vom considera în paralel cu alt compus (sarea de sulfoniu a metioninei) care joacă rolul de compus cu funcție de rezervă de grupe metil (legate de sulf). Aceste legături ale proceselor metilative cu metabolismul sulfului vor face obiectul unei discuții ulterioare. În fine părăsind pentru moment prezentarea unor compuși care prezintă legături puternice cu metabolismul amino-acidic vom trece în revistă un număr de șapte compuși cuaternari aparținând metabolismul N-acetogeninic. Trăsătura comună a acestor compuși o constituie existența proceselor N-metilante prin care gruparea metil alchilează un atom de N aparținând unui sistem heterociclic cu heteroatom unic (adică atomul de N). Deosebit de interesant sub aspectul sintetic rămâne faptul că acești compuși sunt inscriptibil modelului de sinteză acetogeninică de tip SCF cu debut de sinteză C_3. În ceea ce privește metilarea atomului de azot din structura compușilor (XXIX) și (XXX), ambii derivați ai carbostirilului, putem constata faptul că procesul metilant, eliminând în mod substitutiv atomul de H legat de atomul de azot, elimină în realitate posibilitatea migrării legăturii duble C=O spre atomul de azot, blocând astfel formarea structurii α-hidroxi-chinolinice. Cu alte cuvinte procesul metilant constituie un mijloc de fixare a structurilor α-chinolonice. Este, prin urmare un proces opțional prin care biosistemul își exprimă preferința pentru sistemul chinolonic în detrimentul celui chinolinic. Acest lucru apare cu atât mai limpede în cazul compusului (XXX) unde structura γ-chinolonică este eliminată printr-un proces metilativ al grupării γ-hidroxilice. Repetarea procesului în cazul eventualei grupări γ-hidroxilice, deși posibilă în principiu, în realitate a fost respinsă în favoarea alternativei metilării atomului de azot care permanentiza starea α-chinolonică (structura carbostirilică). Pentru unele specii însă această conduită pro-chinolonică se exprimă în alternativa opțiunii pentru structura γ-chinolonică așa cum se petrec lucrurile în cazul compușilor (XXXI) și (XXXII), dar și (XXXIII) și (XXXIV) la care însă chestiunea îmbracă un alt aspect de context metabolic. Putem constata faptul că în cazul compușilor (XXXI) și (XXXII) metilarea heteroatomului constituie o alternativă la un alt proces a cărui consecință principală ar fi adoptarea de către acești compuși a structurii chinolinice. Astfel, în absența procesului N-metilant, atomului de H legat la atomul de N i-ar fi rămas posibilitatea de a-și exprima mobilitatea printr-un proces de migrație prototropă transanulară cu fixarea consecutivă la atomul de oxigen din poziția γ, fenomen care ar fi condus la instalarea unui sistem de tip dienic între atomul de N și cel de carbon din poziția γ, adică la chinolinizarea evident, dacă aceasta ar fi fost opțiunea biosistemului gruparea γ-hidroxilică ar fi fost imediat metilată astfel încât situația să devină stabilă (adică definitivă). Asupra posibilității materiale de realizare a unui asemenea proces metilant la gruparea γ-hidroxilică, structura compusului (XXX) spune suficient și, de fapt, asemenea situații se mai cunosc. Chestiunea opțiunii în favoarea structurii carbostirilice o apreciem ca fiind o consecință a faptului că cei doi compuși constituie, de fapt, începutul de drum al unui proces sintetic și nu expresia structurală a unei sinteze finalizate. În acest sens metilarea γ-hidroxilică ar putea fi privită chiar ca

un proces tranzitoriu rezultat din anumite necesități de moment ale etapei sintetice următoare. Oricum în privința compusului (XXX) constatăm că taxonul producător va continua sinteza de la nivelul structurii carbonilice. Și în acest sens există și sunt binecunoscute numeroase exemple. Motivul pentru care am făcut ilustrarea acestui fapt prin compusul (XXXV) ține de ceea ce noi dorim să subliniem ca fiind o "eroare de tip sifulinic". Este vorba despre o tentativă de sinteză a unor structuri de tip flavonic așa cum era cazul sifulinei (N-flavonic în cazul de față). În acea situație eroarea constă în amplasarea unei grupe $-CH_2-$ în poziția α-a structurii γ-piranice, după care urma structura fenilică. În cazul de față în locul grupei metilen întâlnim o grupare etilen ($-CH_2-CH_2-$). În cazul sifulinei procesul era consecința existenței unui radical alchil (heptil) în poziția 5 a sistemului flavonic și care se imprimă sintezei "ab initio" un anumit curs, pe fondul unor distorsiuni de transmisie a informației la nivelul contactului dintre cei doi componenți (alga și fungul) și biosistemul producător (lichenul). În cazul de față este vorba pur și simplu despre "scăparea" unei unități C_2 care în figura 3 este încadrată într-o elipsă punctată în mod special pentru a sublinia acest fapt. Blocajul metilic vizează însă (deși în aceste structuri faptul nu este vizibil) conducerea sintezei spre formarea sistemului γ-chinolonic în vederea formării unor flavone în care atomul de oxigen este înlocuit de cel de azot. Acest fapt este, ca mecanism, consonant cu ideea expusă în figura 1 că în metabolismul cuaternar se poate ajunge din metabolismul ternar fundamental prin intervenția NH_3. La fel se ilustrează ideea că din metabolismul ternar fundamental (C, H, O) se poate ajunge în cel azo-ternar (C, H, N) pe calea introducerii NH_3 în primul. În fine, alte specii cu metabolisme ceva mai puțin ezitante Casimiroa edulis și Lunasia amara) ajung la sinteza unor derivați N-metil flavonici cum este compusul (XXXIII), eduleina care are structura unei 7-metoxi flavone în care atomul heterociclic de oxigen este înlocuit de un atom de azot a cărui metilare definitivează păstrarea structurii de tip flavonic. Faptul că cele două componente structurale sunt în grade inferioare de evoluție (componenta ligninică în gradul zero, iar cea floroglucinică în gradul II) demonstrează faptul că și în acest caz ne găsim în fața unui proces de evoluție la început . Totuși unul dintre taxoni (Lunasia amara) care este mai evoluat și la care sinteza nu se mai oprește în etapa carbostirilică formează un compus superior de evoluție, lunamarina, compusul (XXXIV), în care spre deosebire de eduleină (vezi liniile punctate din formulă) ajunge în gradul II de evoluție al componentei ligninice. Se remarcă însă faptul că în această situație structura dihidroxilică a nucleului fenilic din poziția α a structurii γ-chinolinice tipică pentru gradul II de evoluție al unei componente ligninice, este alchilată în mod atipic adică nu metilată la fiecare grupare -OH fenolică ci metilenizată la ambele, evoluție, întâlnită și în structura compusului (XXX) în cadrul structurii dihidroxilice atipice a componentei floroglucinice.

M. Zamfir

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 9, 1993, p. 847
2. ZAMFIR,M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 3, 1997, p. 256
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 10, 1996, p. 976

CHIMINFORM DATA

organizează în perioada 21-24 aprilie 1998
expoziția internațională de chimie

BICEX '98

Documentare

INDUSTRIE FARMACEUTICĂ

Determinarea purităţii plantelor ca materii prime şi a preparatelor obţinute din acestea. În ultimii douăzeci de ani standardele care se referă la calitatea materiilor prime obţinute din plante au crescut continuu. Aceasta afectează nu numai conţinutul de ingrediente (de exemplu, compuşii activi sau grupele de substanţe şi aşa-numitele substanţe dominante) dar şi substanţele numite "impurităţi neuzuale". Articolul tratează problema contaminării cu reziduuri de pesticide, metale grele, alfatoxine şi microorganisme şi prezintă efortul care se face de la achiziţionarea, procesarea şi vânzarea materiei prime până la obţinerea produsului final. Mai mult, există justificarea fiecărei etape a controalelor şi documentelor cerute pentru cultura unei plante pentru a se putea garanta o calitate superioară a materiei prime. Sunt indicate măsurile care trebuie să se ia pentru reciclarea calităţii plantelor.

NAGELL, A. şi GRÜN, A.T., Pharm. Ind., **59**, nr. 8, 1997, p. 706

C.C.-A.

PROTECŢIA MEDIULUI

Oxidarea peroxidică a intermediarilor din apele mume din instalaţia Gedeon Richter din Dorog. Cercetările efectuate au stabilit că prin oxidarea cu peroxid de hidrogen a apelor mume rezultate din industria farmaceutică se poate reduce conţinutul de contaminanţi organici (mai ales imidazoli). Prin tratarea cu 50-70% peroxid de hidrogen se diminuează conţinutul de substanţe organice din apele reziduale, în timp ce reziduul poate fi tratat prin metodele aerobice obişnuite de tratare a apelor reziduale. Parametrii optimi pentru oxidare sunt: 80-85°C. pH 3±0,1; 1,5-5 g [$FeSO_4$. 7 H_2O]g. Procedeul a fost implementat într-un sistem de recirculare utilizând un schimbător de căldură cu amestecare statică intensificată bazat pe consumul de oxigen biologic şi viteza COD/BOD, procedeul elaborat dovedindu-se, în practică, a fi eficient şi flexibil.

BUCSKY, Gy., UJHIDY, A., KOPOLNAI, D., BORBELY, S. şi VEGH, F., Magyar Kémikusok Lapja, **52**, nr. 10-11, 1997, p. 498

C.C.-A.

PROTECŢIA MEDIULUI

Absorbţia halogenurilor anorganice din freon 12 cu carbonat de calciu conţinând oxid de fier (III). Halogenurile organice rezultate prin descompunerea catalitică a freonului 12 se fixează pe carbonatul de calciu, care este principalul component al calcarului. Oxidul de fier (III), care este un contaminant prezent în calcar, promotează absorbţia halogenurilor de către carbonatul de calciu la temperatură joasă. Se presupune că prin acţiunea oxidului de fier (III) are loc o primă reacţie cu halogenurile anorganice cu formare de halogenuri de fier şi, apoi, transferul acestora la carbonatul de calciu prin înlocuirea ionului carbonat printr-o reacţie catalitică cu halogenul. Se propune, utilizarea carbonatului de calciu cu conţinut de fier (calcar) ca absorbant pentru reţinerea halogenurilor anorganice în timpul descompunerii freonilor.

IMAMURA, S., MATSUBA, Y., YAMADA, E., TAKAI, K. şi UTANI, K., Ind. Chem. Res., **36**, nr. 9, 1997, p. 3978

C.C.-A.

CATALIZĂ

Performanţa şi caracterizarea catalizatorului [$PtMo_6$]MgO: activitatea catalitică pentru reacţiile NO-CO şi analiza structurală cu EXAFS. S-a studiat proprietatea catalitică a [$PtMo_6$]MgO obţinut prin folosirea ca precursor a $[PtMo_6O_{24}]^{8-}$ pentru reacţiile NO-CO şi analiza structurală cu ajutorul spectroscopiei EXFAS a PtL^{3-} şi MoK. Activitatea catalitică a ansamblului bimetalic al catalizatorului apare datorită încorporării ionilor de Pt pe suprafaţa MgO, în care ionii Pt^{4+} substituie ionii de Mg^{2+} în primul strat al suprafeţei de MgO. Se pare că reacţia NO-CO se continuă pe centrii de Pt de la suprafaţa MgO printr-un mecanism redox, în care particulele de Pt metalică au fost inactivate în condiţiile acestei reacţii, caracterizată printr-o analiză EXFAS "in situ".

TOMISHIGE, K., MAGASAWA, Y., LEE, U. şi IWASAWA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **70**, nr. 7, 1997, p. 1607

C.C.-A.

CHIMIE ORGANICĂ

Aducţii DIELS-ALDER ai orto-benzochinonelor: rearanjamente şi transformări ulterioare. În afară de reacţiile Diels-Alder cu diverse diene, orto-benzochinonele substituite în poziţia C-3 sau C-4 cu o grupă electroatrăgătoare (GEA=CO_2Me, COSME, $COCH_3$, CHO) reacţionează ca dienofilă la nivelul legăturii duble C_3-C_4 şi se poate prevedea regiochimia acestei reacţii. Aducţii suferă o migraţie a substituentului GEA "angulară" cu o aromatizare concomitentă, care conduce la cateholi substituiţi. Produşii biciclici pot fi oxidaţi "in situ" şi suferă o nouă anelare, printr-o reacţie Diels-Alder, pentru a conduce la sisteme de 9,10-fenantrachinone. Dacă se foloseşte (2E)-penta-2,4-difenol ca dienă în a doua cicloadiţie, prin reacţia grupei hidroxil din alcool cu una din grupele carbonil ale chinonei, se formează lactoli tetraciclici.

CARLIN, R., HIGGS, K., TAYLOR, N. şi RODRIGO, R., Can. J. Chem., **75**, nr. 6, 1997, p. 805

C.C.-A.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea fenolilor în soluţii apoase ca bromderivaţi prin GC-ECD. Fenolul mono-şi difenilfenolii şi rezorcina reacţionează rapid cu bromul în soluţie apoasă acidă. După reducerea excesului de brom cu sulfit, produsul de reacţie precipitat se poate separa cantitativ (derivaţii de di- şi tribromofenoli) prin extracţie cu benzen. Fenolii bromuraţi se pot măsura ca atare sau sub formă de trimetilsilesteri prin GC-ECD. Devierea standard relativă de la metoda pentru amestecul de fenol-crezol a fost RSD = 4,9-8,5% utilizând 10 cm^3 . 1.10^{-7} $mol.dm^3$ soluţie apoasă 2 cm^3 benzen pentru extracţie. Prin intermediul acestei metode s-a determinat fenolul din fumul de ţigară şi urina umană.

MAROS, L. şi IGAZ. S., Magyar Kémiai Folyóirat, **103**, nr. 8, 1997, p. 347

C.C.-A.

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1998 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Cititorii din străinătate se pot abona prin S.C. RODIPET SA. - P.O. BOX 3357,
fax. 0040-1-222.64.07 sau 222.64.39, telex. 11995 - Piaţa Presei Libere nr. 1, sect. 1,
Bucureşti România

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

Cronică

CHIMINFORM DATA sub o nouă înfățișare

Centrul de Documentare al Industriei Petrolului și Chimiei a fost organizat cu peste patru decenii în urmă ca un centru de documentare pentru specialiștii din industria petrolului și chimiei, din inițiativa fostului ministru Mihail Florescu.

Biblioteca centrului a fost, întotdeauna, publică prin ea perindându-se un impresionant număr de cititori, de la studenți la academicieni. O lungă perioadă a fost bine dotată cu material documentar, având colecția completă din Chemical Abstracts, începând cu primul număr din 1907.

După ce s-a desprins, în anul 1990, din fostul Institut Central de Chimie, în care fusese înglobat, sub denumirea de CCCSAEM transformându-se în CHIMINFORM DATA, s-a confruntat cu greutățile perioadei de tranziție, atât din lipsă de fonduri pentru procurarea documentației, cât și din cauza unui management defectuos, inerent oricărei societăți cu capital majoritar de stat.

Privatizarea din 1997 și un management dinamic, modern și ofensiv au dus la transformarea CHIMINFORM DATA într-o societate specializată în cercetarea documentară științifică, tehnologică, de afaceri și analiză a informațiilor, după modelul bibliotecii cu tradiție din străinătate. În afara serviciilor de informare existente pentru studii și cercetări bibliografice, traduceri și bibliotecă publică gratuită, editări de buletine informative pe diverse domenii din chimie, publicații ca "Revista de Chimie" și revista de "Materiale Plastice", ultimele două difuzate în peste 20 de țări și recenzate în Chemical Abstracts, noua conducere a avut inițiativa de a înființa noi activități și servicii. Acestea cuprind servicii internet, dintre care cea mai importantă este accesul la baza de date a Chemical Abstracts, cât și a unor societăți științifice, fundații, universități și institute din întrega lume, ceea ce va facilita un contact direct cu ultimele noutăți din domeniu, cursuri post-universitare, poștă electronică.

Mergând pe această inițiativă în ziua de 14 ianuarie 1998, la sediul CHIMINFORM DATA, nou amenajat, a avut loc o mare reuniune a comunității chimiștilor, prilejuită de lansarea buletinului săptămânal "Performanță în chimie", la care au participat, ca invitați, reprezentanți de la Președinție, Ministerul Industriei și Comerțului, Ministerul Cercetării și Tehnologiei, Ministerul Apărării Naționale, Ministerul de Interne, Academia Română, Patronatul din Industria Chimică și Petrochimică, Comisia Națională de Statistică, cadre din învățământul superior, institute de cercetare și proiectare, societăți comerciale, mass-media ș.a.

Cu această ocazie domnul prof. dr. doc. ing. Iosif Tripșa, director general al CHIMINFORM DATA a prezentat perspectivele societății, precizând că numărul surselor de informație va continua să crească și, totodată, și acțiunea de stocare, prelucrare și difuzare a acestora pe suporturi magnetice (dischete și compact-discuri) cât și posibilitatea pe care o au cercetătorii de a se documenta rapid prin trecerea documentării pe suport magnetic.

Este demn de arătat ce înseamnă privatizare și management performant, faptul că s-a dat în folosință Centrul de Comunicații CHIMINFORM DATA pe rețeaua INTERNET cu un an înainte de termenul planificat și totodată să funcționeze biblioteca electronică.

În încheierea alocuțiunii sale, vorbitorul a citat un motto, care se referă la prezentarea facultăților de inginerie chimică din Franța, din 1983, care nu-și va pierde actualitatea: "Când chimia avansează, omenirea progresează". Parafrazând putem spune, fără a exagera, că: "Dacă nu ar fi chimie, nu ar mai fi nimic".

Trebuie subliniat că, în această perioadă confuză de tranziție, de la economia centralizată la cea de piață, când sunt voci care vorbesc despre dezindustralizare, că inițiativa particulară, după cum s-a arătat, contrazice aceste afirmații. Modernizarea sau, fără a greși, "retehnologizarea documentării" în chimie, lucru realizat în țările avansate, care au trecut de mulți ani la societatea informațională, face parte componentă din strategia de preaderare a României la Uniunea Europeană și reprezintă pentru comunitatea noastră de chimiști, un succes ce-i permite accesul rapid la documentare. Acest fapt a fost relevat și de domnul academician Alexandru Balaban.

Demonstrațiile făcute pe noul sistem de documentare au indicat avantajele documentării electronice comparativ cu cele "clasice", ceea ce reduce substanțial timpul pentru această activitate și, respectiv, durata de cercetare-dezvoltare, deci de creștere a progresului realizat în profil.

Corneliu-Anton Cociașu

VERDER

VERDER vision

Noutăți Tehnice. Nr. 1/ 1998

Stimați Domni,

VERDER ROMÂNIA S.R.L. are plăcerea să vă invite şi în acest an la expoziția specializată de "ARMATURI - POMPE - GARNITURI şi COMPRESOARE".

Expoziția va avea loc în perioada 10-13.03.1998 la SALA PALATULUI BUCUREŞTI şi constituie o ocazie deosebită de a ne întâlni şi de a discuta posibile colaborări.

Vă aşteptăm!

VERDERAIR

Pompele cu dublă membrană VERDERAIR conferă un debit constant, cu un înalt coeficient de siguranță, în toate situațiile. Noul design al distribuitorului de aer garantează o funcționare perfectă, continuă, chiar și la presiuni scăzute, și nu necesită lubrifiere.
Datorită construcției lor unice, aceste pompe pot vehicula fluide foarte abrazive și/sau vâscoase.
VERDERAIR VA poate funcționa în gol pe o perioadă nelimitată, fără a se deteriora.

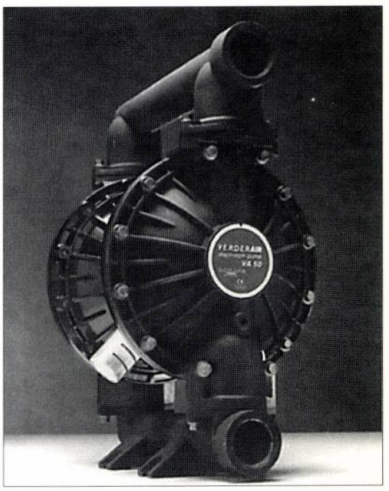
Gama de debite este cuprinsă între 0,1 și 1050 l/min., iar presiunea poate atinge 8 bar.

Avantajele pompelor VERDERAIR :

- instalare ușoară
- asamblare cu șuruburi pentru siguranța în timpul operării
- orificiile de montare elimină vibrațiile pompei
- se pot monta pe capac de butoi, pe sol sau pe perete
- submersibile
- ușor adaptabile
- o scară largă de opțiuni de materiale adaptabile fluidelor, mărindu-se viața pompei
- este convenabilă acționarea cu aer pentru utilizarea în multe instalații, fără riscuri electrice
- performanțe la cerere în locuri îndepărtate
- foarte ușor de amplasat în diverse locuri
- pompele pot vehicula o mare varietate de suspensii, solvenți, fluide vâscoase, adezivi, cerneluri, acizi și altele
- întreținere ușoară
- construcția etanșă previne scurgerile de fluid și reziduuri
- axul membranei este confecționat din oțel inoxidabil astfel încât să fie rezistent la coroziune, chiar și în aer comprimat cu conținut de apă
- ușor de operat
- pompele elimină alimentarile manuale
- reduc riscul împrăștierii lichidelor periculoase și riscul de expunere al utilizatorilor
- puncte multiple de dispensie prin care pot fi deservite instalațiile
- pompa poate funcționa în gol fără a se deteriora
- nu este necesară lubrifierea aerului.

Accesorii :

1. Amortizoarele de Pulsații
Pompele volumice produc un debit oscilant. Construcția pompelor cu dublă membrană acționate cu aer comprimat VERDERAIR conferă acuratețe și reduc pulsația debitului.
Se poate atinge un debit constant prin utilizarea amortizorului de pulsații Pulstech.



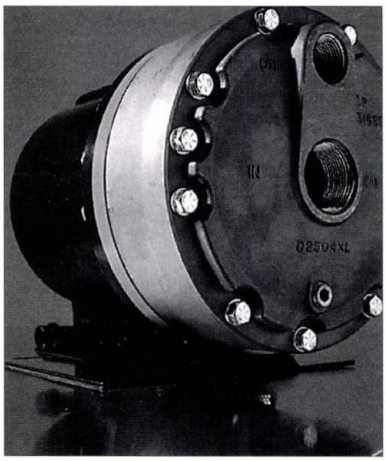
VERDERAIR

PULSTECH

VERDER România s.r.l., Şoseaua Viilor no. 79, Sector 5, Bucureşti, Tel.: 40 1-335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: **A**-Wien • **CZ**-Praha • **D**-Haan • **F**-Eragny s/Oise • **GB**-Leeds • **N**-Tistedal • **NL**-Vleuten • **PL**-Wroclaw • **USA**-West Chester

VERDER

VERDER vision



Hydra-Cell

VERDER RETSCH S100

2. Sistemul de detectare a ruperii membranei.
În cazul ruperii membranei, lichidul se poate scurge prin sistemul de aspirație. Aceasta poate provoca deteriorări ale pompei și ale mediului înconjurător. Pentru a preveni aceasta, pompele VERDERAIR pot fi livrate împreună cu un sistem de detectare a ruperii membranei, ce poate opri funcționarea pompei și/sau acționa o alarmă.

Aplicații:
- transferul lichidelor din butoaie
- circulația cernelurilor, vopselelor și decapanților de joasă/ înaltă viscozitate
- curățarea rezervoarelor și bazinelor de decantare
- ape reziduale și noroaie
- transferul lichidelor alimentare
- borbotina și glazura ceramică
- descărcarea cisternelor

HYDRA-CELL - Pompe industriale de înaltă presiune

Aplicații:
- Fluide cu temperaturi ridicate
- Paste (în procesul de fabricare a cimentului prin procedeul umed), lapte de ciment
- Combustibil lichid ușor
- Soluții abrazive
- Pulberi cu umiditate ridicată
- Fertilizatori
- Chimicale
- Soluții adezive
- Soluții de săpun
- Apă sărată

Caracteristici:
- Construcție robustă
- Operare lină, zgomot redus
- Membrane echilibrate hidraulic
- Lagăre de rostogolire "Timken"
- Funcționează în gol fără deteriorări
- Întreținere ușoară
- Înălțime de aspirație 1,5 m col. apă
- Fără garnituri de etanșare
- Materiale de construcție funcție de agresivitatea lichidului pompat

De ce Hydra-Cell?
- Mai fiabile
- Mai silențioase
- Soluții pentru multe aplicații: puteți utiliza pompele volumetrice Hydra-Cell pentru cele mai diferite necesități de pompare.

Pompele industriale Hydra-Cell pot vehicula soluții abrazive, caustice, precum și soluții aflate la temperaturi și presiuni foarte înalte. Debitul maxim este de 150 l/ min. la o presiune de maxim 100 bar.

Domenii de aplicație
- Termocentrale
- Industria automobilelor
- Construcții
- Industria chimică și petrochimică
- Industria alimentară și a medicamentelor
- Mine
- Tratarea apelor
- Industria celulozei și hârtiei
- Agricultură

VERDER RETSCH - Moară centrifugală cu bile S100

VISUL TEHNICIENILOR DIN LABORATOARE A DEVENIT REALITATE: OBȚINEREA UNOR REZULTATE SUPERIOARE CU MAI PUȚIN EFORT

Noua serie de mori centrifugale cu bile RETSCH S100 asigură rezultate reproductibile ale analizelor și reduce volumul de muncă. Ele și-au dovedit utilitatea în măcinarea pentru analize, în mii de aplicații.
Caracterizate printr-o înaltă performanță, utilizare ușoară și fiind ușor controlabile, morile centrifugale cu bile S100 au un larg domeniu de utilizare.
Afișarea digitală a vitezei și a timpului asigură o setare precisă a parametrilor critici pentru pulverizare.

La noul model, viteza reală este comparată de-a lungul întregului proces cu viteza de măcinare specifică materialului și menținută constantă. Aceasta înseamnă

VERDER România s.r.l., Şoseaua Viilor no. 79, Sector 5, Bucureşti, Tel.: 40 1-335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: **A**-Wien • **CZ**-Praha • **D**-Haan • **F**-Eragny s/Oise • **GB**-Leeds • **N**-Tistedal • **NL**-Vleuten • **PL**-Wroclaw • **USA**-West Chester

VERDER

VERDER vision

că forțele centrifugale sunt întotdeauna uniforme, făcând ca rezultatele măcinării să fie întotdeauna aceleași. Se pot înmagazina până la trei programe diferite de măcinare și reutilizate cu ajutorul butonului de memorie. Aceasta salvează timpul de setare, previne erorile și mărește reproductibilitatea.
Această unitate poate fi livrată opțional cu interfața RS 232, făcând posibilă monitorizarea procesului de măcinare de la un computer central și controlul procesului de la acest computer sau de la altele ce se află în rețea.

Aplicații (medii umede sau uscate)
- reducerea dimensiunilor particulelor
- amestecări
- omogenizări

Avantaje
- Grad de finețe finală ridicat
- Măcinare uscată sau umedă, rapidă, fără pierderi,
- Prepararea uneia sau a două probe simultan
- Rezultate dorite prin selectări digitale ale duratei și viteza de rotație constantă
- Schimbare automată a direcției
- Siguranță ridicată prin integrarea în unitate a compartimentului de măcinare și prin echilibrarea sa dinamică
- Operări stabile și omogene, cu echilibrare ajustabilă a maselor.

Caracteristici:
- Materia primă: cu duritate până la 7 Mohs
- Mărimea particulei de alimentare:< 10 mm
- Gradul final de finețe: < 1 µm
- Volumul probei: 1 x până la 250 ml sau 2 x până la 20 ml

Morile centrifugale cu bile RETSCH S100 pot prelucra:
chimicale, minerale, sticlă, ceramică, emailuri, pigmenți, zgură, soluri, narcotice, pastile, materiale de construcții, celuloză, compost, noroi rezidual și multe alte materiale, fără pierderi de produs.

Domenii de aplicații:
Chimie analitică, farmacie, biologie, mineralogie, geologie,vopsele și emailuri, ceramică, cercetare nucleară, protecția mediului, etc.
Retsch vă oferă un program complet de echipamente pentru prelucrarea solidelor. Vă rugăm să ne contactați pentru orice informații referitoare la produsele noastre: concasoare, mori, divizoare de probe, mașini de sitat, alimentatoare, mixere.

KNF Laboport - Noul sistem multifuncțional cu vacuum, pentru laboratoare

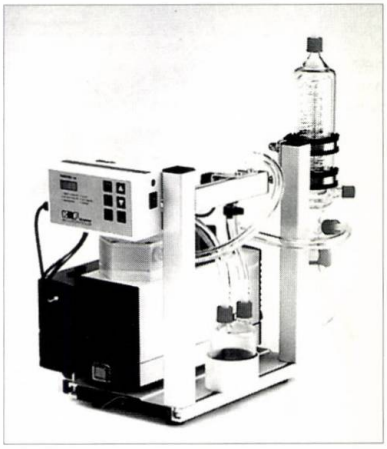
În toată lumea, sistemele cu vacuum KNF Laboport au avut o largă utilizare în ultimii ani.
Se pot alege 16 pompe cu performanțe diferite și o gamă de accesorii modulare de la separator la controler de vacuum, asigurându-se o reală flexibilitate.

La expoziția ACHEMA ce a avut loc în Germania anul trecut, KNF și-a prezentat noul sistem multifuncțional cu vacuum cu reglaj electronic.

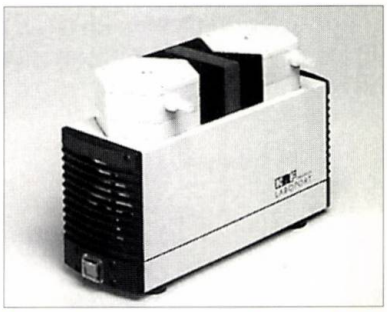
Conceptul
O singură pompă furnizează vacuum pentru mai multe laboratoare. Această unitate de bază constă într-o pompă de vacuum cu membrană și un controler de vacuum.
Funcție de nivelul echipamentului, presiunea poate fi regularizată individual, pentru fiecare stație de lucru în parte, prin utilizarea unui controler de vacuum adițional și a valvei cu solenoid; închisă sau deschisă manual printr-o supapă cu bile.

La dezvoltarea noului sistem multifuncțional cu vacuum, prioritatea numarul unu este flexibilitatea. Rezultatul este un sistem ce permite asezarea individuală a stațiilor de lucru și poate fi integrat în laboratoarele existente sau în altele noi.

Sunt disponibile diverse pompe, ele putând fi ușor și rapid înlocuite. Este posibilă chiar scoaterea pompei din sistem pentru a fi utilizată în alt scop.
Cu acest nou produs, ca și cu toate



Laboport

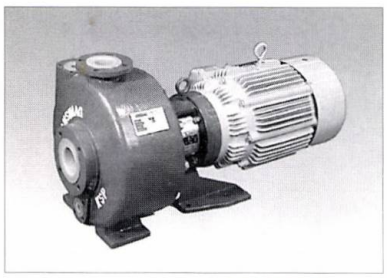


Pompe de vacuum cu membrana tip KNF

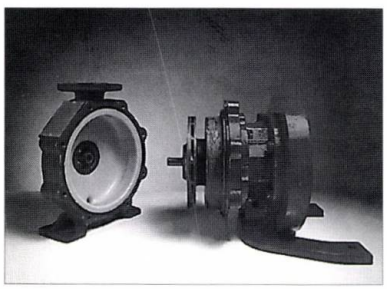
VERDER România s.r.l., Şoseaua Viilor no. 79, Sector 5, Bucureşti, Tel.: 40 1-335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: **A**-Wien • **CZ**-Praha • **D**-Haan • **F**-Eragny s/Oise • **GB**-Leeds • **N**-Tistedal • **NL**-Vleuten • **PL**-Wroclaw • **USA**-West Chester

VERDER

VERDER **vision**



VERDER Ansimag



VERDER Ansimag

sistemele Laboport, accesoriile pot fi montate pe pompă în funcție de cerințe.

VERDERMAG - Pompele verticale din materiale plastice cu acționare magnetică "ÎN LINIE"

Conform unor noi legi de protecție a mediului, se va interzice în viitor depozitarea rezervoarelor cu chimicale, ce au descărcarea pe la partea inferioară.

Anticipând aceste schimbări, VERDER vă oferă deja soluția. Gama de pompe cu cuplaj magnetic autoamorsante VERDER Ansimag KP combină posibilitatea de a aspira lichidele prin partea superioară a rezervorului cu tehnologia modernă a cuplajelor magnetice (pompe fără etanșări dinamice).

Întreaga operațiune fără scurgeri realizată de pompele cu cuplaj magnetic vine în întâmpinarea noii legislații, implicând evacuarea lichidelor prin partea superioară a rezervoarelor, fără pierderi, oferindu-se astfel siguranță atât pentru utilizatori, cât și pentru mediul înconjurător, la utilizarea unor produse toxice și periculoase.

Pompa are următoarele **caracteristici:**
- Carcasa este turnată într-o singură piesă de fontă acoperită cu ETFE
- Ansamblul rotor - magnet este turnat într-o singură piesă
- Arborele este confecționat din SIC
- Capacul posterior este întărit cu Kevlar

Magneții interiori sunt întăriți cu Kevlar: această formă de construcție din materiale plastice previne generarea căldurii prin inducție, eliminând posibilitatea apariției cavitației atunci când se pompează produse volatile și solvenți la temperaturi ridicate.

Pompele VERDER Ansimag au prețuri atractive și o construcție specifică, utilizând un număr minim de componente, în scopul unei vieți mai lungi, cu costuri de întreținere scăzute.

Această pompă nemetalică este des utilizată pentru transportul produselor agresive, corozive și periculoase, cât și pentru aplicații ce solicită o puritate deosebită și contaminare zero din surse exterioare, chimicale tipice fine, produse farmaceutice, semiconductori.

Seria de autoamorsante KP poate fi utilizată pentru golirea rezervoarelor prin partea superioară și golirea recipientelor. Înălțimea maximă de aspirație a pompei urcă până la 6 m col. apă.

O nouă achiziție a gamei VERDER Ansimag este noua unitate KV verticală, această gamă a fost special dezvoltată pentru a oferi beneficiile pompării fără etanșări, fără scurgeri, pentru procese restrictive.

Pompele cu configurație pe verticală oferă posibilitatea montării "în linie"' și ocupă cea mai mică suprafață posibilă. Designul acestora elimină total blocările de aer/vapori asociate pompelor verticale "în linie" și oferă beneficii de securitate și protecția mediului prin pomparea cu acționare magnetică, fără scurgeri.

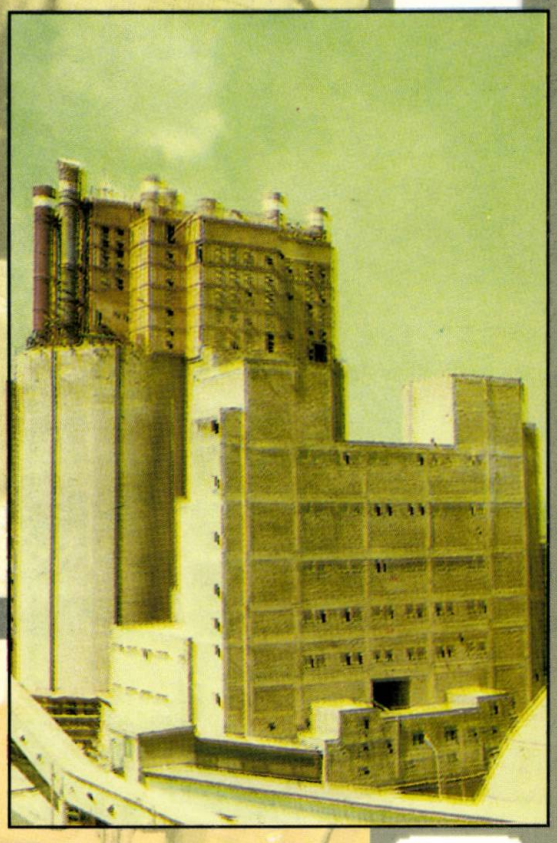
MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR ÉS ORSZÁGOS KÖZPONT 1883

Solutions in Pumping technology

VERDER România s.r.l., Şoseaua Viilor no. 79, Sector 5, Bucureşti, Tel.: 40 1-335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: **A**-Wien • **CZ**-Praha • **D**-Haan • **F**-Eragny s/Oise • **GB**-Leeds • **N**-Tistedal • **NL**-Vleuten • **PL**-Wroclaw • **USA**-West Chester

S.C. AZOMUREȘ S.A.

TÂRGU MUREȘ
Str. Gh. Doja Nr. 300
Telefon: (40-65)-13.00.47, 13.70.35, 13.50.33
Fax: (40-65)-12.11.07, 16.99.86
Telex: 065246



PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

- ☞ INGRĂȘĂMINTE CHIMICE CU AZOT, FOSFOR ȘI POTASIU
- ☞ MELAMINĂ
- ☞ MATERIALE FOTOSENSIBILE
- ☞ DIVERSE: ARGON, AZOT, OXIGEN BIOXID DE CARBON

Pompe pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, lichide incarcate cu particule si lichide cu vascozitate mare... acum intr-un singur nume... VERDER

VERDER ROMANIA S.R.L. satisface toate cerintele in domeniul pomparii.
Noi va oferim toate beneficiile Grupului European VERDER, cu 35 ani de experienta in pompe si ...mult mai mult. Pompele confectionate in fabricile noastre, insotite de expertiza tehnica, va pot oferi solutia tehnica ideala la toate problemele cu care va confruntati.
Toate acestea intr-o singura companie:

VERDER

VERDER Romania s.r.l.
Soseaua Viilor no. 79
Sector 5, Bucuresti, Romania
Tel.: 40 1-335 45 92
Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien: 0222-8651074-0
B - Temse-Elversele: 052-46 23 55
CZ - Praha: 02-6603 21 17
D - Haan: 02129/9342-0
F - Eragny s/Oise: 01-34 64 31 11

GB - Leeds: 0113-222 02 50
N - Tistedal: 47-69 19 22 77
NL - Vleuten: 030-6779211
PL - Wroclaw: 071-72 61 58

CHIMINFORM DATA S.A.

E 1446
FF
8 000000 553843

Martie 1998, vol. 49
Chem. Abs.
RCBUAU 49 (3)-1998
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

3 '98

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM
ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

București • România

martie 1998
vol. 49, pag. 165-236
Chem. Abs.:
RCBUAU 49 (3) 165-236 (1998)
ISSN 0034-7752

3

COLEGIUL DE REDACŢIE :
PETRU FILIP (preşedinte); MIHAI FLORESCU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN; FLORIN T. BADEA; GEORGE BAIULESCU; OLIMPIU BLEJAN; ŞTEFAN DOGARU; PETER GLÜCK; IONEL HAIDUC; SILVIU ISTRĂTESCU; VALERIU V. JINESCU; GHEORGHIŢA JINESCU; DUMITRU MARGHITA; NELIA MIHĂILĂ; IOAN OPRIŞ; MARIUS PECULEA; NICOLAE POPOVICI; IOAN PREJMEREANU; CONSTANTIN ROIBU; WALTER SCHMIDT; SEVER ŞERBAN; FELICIA TURCU; RODICA VÎLCU; IOAN ZGÂIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

L. TARKO şi Ş. CALAFETEANU	169-173	Noi indici de formă pentru molecule
FIAMMETTA KORMOS	174-176	Dependenţa conductibilităţii filmului de SnO_2 de condiţiile de realizare ale acestuia
SORINA TODOR şi C. SÂRBU	177-182	Studiul lipofilicităţii amidoesterilor etanolaminei prin cromatografia pe strat subţire cu fază inversă
MIRELA GHEORGHIŞOR	183-186	Studiul condiţiilor de sinteză şi de caracterizare ale unor materiale policristaline din sistemul Hg-Zn-Te
LUMINIŢA GRIGORE	187-190	Comportarea neideală a sulfaţilor în soluţii ternare apoase. Funcţii termodinamice de exces
MARIA SILVIA MUCHITSCH- STĂNESCU şi A.MUCHITSCH- STĂNESCU	191-194	Studiu asupra unor peroxizi cetonici ciclici
V. MEREANU	195-198	Comportarea voltametrică şi dozarea Fe(III) în prezenţa α-nitrozo-α-naftol
Gh. SEMENESCU	199-213	Fenomene electrochimice oscilante în jurul potenţialului de echilibru
D. POPESCU şi A. PAVEL	214-221	Disponibilitatea de capacitate portantă a reactoarelor de alchilare. II
D. LUCAN, IOANA PÎRVAN, MARIA RĂDULESCU, MANUELA FULGER şi GHEORGHIŢA JINESCU	222-226	Influenţa parametrilor chimici asupra coroziunii în crevasa tub-placă tubulară din generatorul de abur
SULTANA CIOLAC, ECATERINA VASILESCU şi ANCA CIUREA	227-232	Coroziunea titanului şi a unor aliaje neconvenţionale de titan în soluţie Ringer. II. Evaluări din teste de lungă durată
M. ZAMFIR	233-236	BIOTEHNOLOGIE Procese metilante. X

Anunţuri • 182, 186, 194

CONTENTS

L. TARKO, Ş. CALAFETEANU
New Shape Indices for the Molecules 169

FIAMMETA KORMOS
SnO_2 Film Conductivity on Its Production Conditions 174

SORINA TODOR, C. SÂRBU
A lipophilicity Study for the Ethanol-Amine-Amidoesters, by Reverse Phase Thin Layer Chromatography 177

MIRELA GHEORGHIŞOR
A Synthesis Conditions and Characterization Study for Some Polycrystalline Materials for the Hg-Zn-Te System 183

LUMINIŢA GRIGORE
Non-Ideal Behaviour of the Sulphates in Aqueous Ternary Solutions. Excess Theromodynamic Functions 187

MARIA SILVIA MUCHITSCH- STĂNESCU, A.MUCHITSCH- STĂNESCU
A Study of Some Cyclic Ketonic Peroxides 191

V. MEREANU
Fe III Voltammetric Behaviour and Dosage in the Presence of α-Nitroso-β-Naphthol 195

Gh. SEMENESCU
Oscillating Electrochemical Phenomena around the Equilibrium Potential 199

D. POPESCU A. PAVEL
Alkylation Reactors Bearing Capacity Availability (II) 214

D. LUCAN, IOANA PÂRVAN, MARIA RĂDULESCU, MANUELA FULGER, GHEORGHIŢA JINESCU
The Chemical Parameters Influence upon the Crevice Corrosion of the Tube-Tubular Sheet Steam Generator 222

SULTANA CIOLAC, ECATERINA VASILESCU, ANCA CIUREA
Titanium and non-Conventional Titanium Alloys Corrosion in Ringer Solution. II Long Duration Tests Assessments 227

M. ZAMFIR
Biotechnology. Methylating Products. X 233

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

L. TARKO, Ş. CALAFETEANU
Des neuf indices de forme pour les molecules 169

FIAMMETA KORMOS
La dependence de la conductibilité du film de SnO_2 des conditions d'obtenir 174

SORINA TODOR, C. SÂRBU
L'étude de la lipophylicité des amidoesteres d'ethanolamine par la chromatographie en couche mince avec phase inverse 177

MIRELA GHEORGHIŞOR
L'étude des conditions de synthèse et de characterisation des materiaux polycristallines dans le systhème Hg-Zn-Te 183

LUMINIŢA GRIGORE
Le comportement monidéal des sulfates dans les solutions ternaires aqueuses. Des functiones thermodinamiques en excès 187

MARIA SILVIA MUCHITSCH- STĂNESCU, A.MUCHITSCH- STĂNESCU
L'étude des péroxides cetioniques cycliques 191

V. MEREANU
Le comportement voltametrique et le dosage du Fe(III) en presence de α-nitroso-β-naphtol 195

Gh. SEMENESCU
Des phénomènes électrochimiques oscillantes autour du potentiel d'équilibre 199

D. POPESCU, A. PAVEL
La disponibilité de capacité portante des réacteurs d'alcoylation II 214

D. LUCAN, IOANA PÂRVAN, MARIA RĂDULESCU, MANUELA FULGER, GHEORGHIȚA JINESCU 222
L'influence des paramétres chimiques sur la corrosion fissurante tube-plaque tubulaire dans le génerateur de vapeur

SULTANA CIOLAC, ECATERINA VASILESCU, ANCA CIUREA
La corrosion du titane et des alliages non-conventionelles de titane dans le solution Ringer. II. Des evaluations de testes de longue durée 227

M. ZAMFIR
Biotechnologie. Des processus méthilantes. X 233

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

L. TARKO și Ș. CALAFETEANU
Neue Indizien der Form für Moleküle 169

FIAMMETA KORMOS
Abhängigkeit der Leitfähigkeit des SnO_2-Films von dessen Realisierungsbedingungen 174

SORINA TODOR, C. SÂRBU
Studie zur Lipophylizität der Amidoester von Äthanolamin durch Chromatographie an der dünnen Schicht mit verkehrter Phase 177

MIRELA GHEORGHIȘOR
Studie zu den Synthese - und Charakterisierungbedingungen von polykristallinischen Stoffen des Systems Hg-Zn-Te 183

LUMINIȚA GRIGORE
Nicht ideales Verhalten von Sulfaten in ternären wässrigen Lösungen. Überschüssige thermodynamische Funktionen 187

MARIA SILVIA MUCHITSCH- STĂNESCU, A.MUCHITSCH- STĂNESCU
Studie zu manchen zyklischen Ketonperoxyden 191

V. MEREANU
Voltametrisches Verhalten und Dosierung von Fe(III) in Gegenwart von α-Nitrozo-β-naphtol 195

Gh. SEMENESCU
Elektrochemische oszillierende Erscheinungen um das Gleichgewichtspotential herum 199

D. POPESCU, A. PAVEL
Tragfähigkeitsdisponibilität der Alkylierreaktoren (II) 214

D. LUCAN, IOANA PÂRVAN, MARIA RĂDULESCU, MANUELA FULGER, GHEORGHIȚA JINESCU 222
Einfluss der chemischen Parameter auf die Spaltjkorrosion im Spalte Rohr-Rohrplatte des Dampferzeugers

SULTANA CIOLAC, ECATERINA VASILESCU, ANCA CIUREA
Korrosion von Titan und nicht konventionellen Titanlegierungen in Ringer-Lösung. 227
II. Bewertungen aufgrund von Langdauertests

M. ZAMFIR
Biotechnologie 233
Methylierende Prozesse. X

SOCIETATE SPECIALIZATĂ ÎN CERCETAREA DOCUMENTARĂ ŞTIINŢIFICĂ-TEHNOLOGICĂ-DE AFACERI ŞI ANALIZA INFORMAŢIILOR

CEA MAI BUNĂ ALEGERE !

Compartimentul de Ediţie şi Reprografiere din ***CHIMINFORM DATA S.A.*** vă stă la dispoziţie cu următoarele servicii:

- Tipărire de:
  - cărţi, reviste, broşuri şi cataloage

- Realizare de :
  - materiale publicitare (pliante, afişe)
  - ambalaje
  - etichete
  - cărţi de vizită
  - antete
  - invitaţii
  - imprimate

CALITATE, PROMPTITUDINE, PRETURI ACCESIBILE !

Relaţii suplimentare se pot obţine la sediul **CHIMINFORM DATA S.A.**
Calea Plevnei nr. 139, 77131 Bucureşti 6; C.P. 12-202;
tel.: 40+(0)1 637 22 01; 637 65 00
637 25 93; 637 66 60
fax: 40+(0)1 222 91 65

LASZLO TARKO
ȘTEFAN CALAFETEANU

Noi indici de formă pentru molecule

C.Z.: 577.1

This paper presents the calculator method for three news molecular form indices. These form indices represent the measure of the molecules symmetry of the molecular form getting closer to the spherical one, that is of the molecules surface coarseness degree.

Numeroase proprietăți ale moleculelor sunt determinate de forma acestora. De aceea s-au făcut în ultimele decenii încercări de a exprima cantitativ forma moleculelor și dependența proprietăților de forma moleculară. Mulți indici de formă fac parte din categoria foarte largă a indicilor topologici [1-6]. Alții exprimă rezultatul comparației moleculelor cu o moleculă de referință [7-10]. Indicii de formă prezentați aici nu sunt indici topologici (nu se calculează în funcție de conectivitatea atomilor) și nu exprimă asemănarea (deosebirea) de formă față de alte molecule.

Modul de calcul, semnificația indicilor de formă

Punctul de plecare în calcularea valorii noilor indici de formă pentru o moleculă dată sunt pozițiile în spațiu (coordonatele carteziene x_i, y_i, z_i) ale nucleelor atomice, masele atomice și razele van der Waals ale atomilor ce compun molecula.

Deoarece valoarea unor variabile, care intervin în calcule, depinde de poziția moleculei în sistemul de coordonare, prima operație este plasarea moleculei într-o poziție standard, ceea ce implică modificarea coordonatelor atomilor datorită unor operații de translație și rotație a moleculei.

Astfel:

- se plasează molecula cu centrul de masă în originea sistemului de coordonate;
- m_i fiind masa atomică, iar d_i distanța atomului (nucleului) până la originea sistemului de coordonate, se plasează pe axa OX (partea pozitivă) atomul cu valoarea maximă a produsului $m_i \times d_i^2$;
- m_i fiind masa atomică, iar dx_i distanța atomului până la axa OX, se plasează în planul XOY (cu valoare pozitivă a coordonatei y) atomul cu valoarea maximă a produsului $m_i \times dx_i^2$.

În continuare se calculează dimensiunile Δx, Δy, Δz, ale moleculei, ținând seama și de razele atomice van der Waals. Dimensiunile Δx, Δy, Δz reprezintă diferențele maxime în coordonatele x, y, respectiv z, ale nucleelor atomice, la care s-au adăugat valorile razelor atomice van der Waals și sunt o măsură a întinderii (grosimii) moleculei pe diferite direcții.

În condițiile în care $\Delta x \geq \Delta y \geq \Delta z$, calcularea dimensiunilor moleculei permite definirea paralelipipedului molecular (cu muchii paralele cu axele de coordonate și de lungime Δx, Δy, Δz), a elipsoidului molecular (cu axe paralele cu axele de coordonate și de lungime Δx, Δy, Δz) și a sferei moleculare (cu diametru Δx). Paralelipipedul și sfera conțin în întregime molecula deoarece suprafața lor nu intersectează nici una dintre sferele van der Waals atomice. Suprafața elipsoidului molecular intersectează însă, în cazul unor molecule, unele dintre sferele van der Waals atomice....

Dr. chim. LASZLO TARKO, Academia Română, Centrul de Chimie Organică București ;
fiz. ȘTEFAN CALAFETEANU, Întreprinderea Mecanică de Utilaj Chimic (IMUC), București

Se folosesc notațiile:

- V_p pentru volumul paralelipipedului molecular;
- V_e pentru volumul elipsoidului molecular;
- V_s pentru volumul sferei moleculare;
- S_e pentru suprafața elipsoidului molecular;
- V_m pentru volumul moleculei;
- S_m pentru suprafața moleculei.

Calcularea V_p, V_e, V_s este simplă și s-a făcut utilizând formule geometrice uzuale.

$$V_p = \Delta x * \Delta y * \Delta z \qquad V_e = \pi/6 * \Delta x * \Delta y * \Delta_z \qquad V_s = \pi / 6 * \Delta x^3 \tag{1}$$

Calcularea S_e este dificilă deoarece nu există o formulă analitică pentru S_e funcție de mărimea axelor Δx, Δy, Δz, iar integrala de suprafață nu poate fi rezolvată analitic.... Totuși, exprimând această integrală ca funcție de integrala simplă I - a cărei valoare a fost determinată pe intervalul $[0,2\pi]$ printr-o metodă numerică Newton-Cotes [11] - se poate calcula suprafața S_e:

$$S_e = \pi / 2 * \Delta x * \Delta y + 1/4 * \Delta z * [(\Delta x \Delta y)]^{1/2} * I \tag{2}$$

$$I = \int f(t) * Ln(|h(t)|) / g(t) * dt \tag{3}$$

$$f(t) = \Delta y / \Delta x * \cos^2(t) + \Delta x / \Delta y * \sin^2(t) \tag{4}$$

$$g(t) = [\Delta x * \Delta y / (\Delta z)^2 - f(t)]^{1/2} \tag{5}$$

$$h(t) = [(\Delta x * \Delta y)^{1/2} / \Delta z + g(t)] / [f(t)]^{1/2} \tag{6}$$

Volumul V_m al moleculei și suprafața S_m a moleculei au fost calculate prin metode statistice de tip Monte-Carlo [12], fiind variante ale unor metode descrise de Ciubotariu [13].

Volumul moleculei a fost calculat după o procedură prezentată în continuare.

Se generează aleator, în interiorul paralelipipedului molecular, un număr de 40 000 de puncte. Se verifică pentru fiecare punct dacă este interior sau exterior moleculei. Un punct este interior moleculei dacă se află față de un nucleu atomic oarecare la o distanță mai mică decât raza van der Waals R_a a atomului respectiv. Dacă s-au găsit N puncte interioare volumul moleculei este:

$$V_m = N \times V_p / 40\,000 \tag{7}$$

Abaterea standard în jurul mediei a valorilor astfel calculate pentru V_m este ≈1%.

Suprafața moleculei a fost calculată după o procedură asemănătoare.

Se generează aleator, pe suprafața fiecărui atom, un număr de 2000 de puncte. La fel se verifică fiecare punct dacă este interior sau exterior moleculei. Numărul n de puncte interioare și suprafața S_a ($S_a = 4 \times \pi \times R_a^2$) a atomului respectiv permit calcularea suprafeței "exterioare" S_{ext} a atomului respectiv:

$$S_{ext} = (2000-n) \times S_a / 2000 \tag{8}$$

Suprafața S_{ext} nu este inclusă în sfera van der Waals a altui atom și este contribuția atomului respectiv la suprafața totală a moleculei. Suprafața moleculei este suma suprafețelor "exterioare" ale atomilor. Abaterea standar în jurul mediei valorilor astfel calculate pentru S_m este ≈ 1%.

Sunt definiți indicii de formă IF_1, IF_2, IF_3.

$$IF_1 = k^* (\Pi f_i)^3 \tag{9}$$

În formula (9) f_i sunt fracțiile din volumul moleculei situate de o parte a unuia sau altuia dintre planele XOY, XOZ, YOZ ale sistemului de coordonate. Valorile pentru fracțiile f_i se calculează simultan cu volumul V_m al moleculei. Indicele IF_1 este o măsură a distribuției volumului moleculei în jurul centrului de masă, deci *a simetriei* moleculei. Dacă molecula posedă o simetrie înaltă atunci toate cele șase

fracții f_i au valoarea ≈ 1/2. Factorul k ($k=2^{18}$) determină plasarea valorilor indicelui de formă IF_1 în intervalul [0,1]. O valoare apropiată de unitate a indicelui IF_1 relevă o mare simetrie a moleculei față de planele sistemului de coordonare, indiferent de forma acesteia.....

$$IF_2 = \pi / 6 * V_p / V_s \quad (10)$$

Compararea volumului paralelipipedului molecular cu volumul sferei moleculare face ca indicele IF_2 să fie o măsură a apropierii formei moleculei de formă sferică. Cu cât valoarea lui IF_2 este mai mare cu atât molecula are o formă mai apropiată de forma sferică. O valoare mică a lui IF_2 este determinată de existența unei forme (foarte) alungite a moleculei, una dintre dimensiunile sale fiind (mult) mai mare decât celelalte două. Valoarea raportului V_p / V_s este în intervalul [0, 6 / π]. Factorul π / 6 plasează valorile indicelui IF_2 în intervalul [0,1].

Se observă că o valoare apropiată de unitate pentru IF_2 (formă apropiată de forma sferică) determină o valoare apropiată de unitate și pentru IF_1 (simetrie înaltă). Reciproca acestei afirmații nu este însă adevărată: o formă depărtată de forma sferică poate fi însoțită de o simetrie înaltă sau de o simetrie redusă.....

$$IF_3 = S_m / S_e * V_e / V_m \quad (11)$$

Abaterea de la unitate a raportului S_m/S_e fiind o măsură a abaterii suprafeței moleculei de la suprafața elipsoidală este o măsură a gradului de denivelare (rugozitate) a suprafeței moleculei.

Dacă acest raport are o valoare ridicată în condițiile în care raportul V_m / V_e are, dimpotrivă, o valoare mică, suprafața moleculei este considerată încă și mai denivelată. Astfel indicele IF_3 este o măsură mai bună a gradului de denivelare (rugozitate) a suprafeței moleculei decât raportul suprafețelor. În definirea și calcularea indicelui IF_3 se poate lua în considerare (în locul elipsoidului molecular) sfera moleculară sau paralelipipedul molecular. Deoarece majoritatea moleculelor au o formă mai apropiată de elipsoid cu axe inegale decât de sferă sau paralelipiped, s-a preferat pentru acest indice forma din ecuația (11).

Rezultate și discuții

În tabelul 1 se prezintă o listă cu 20 molecule, cu simetrie, formă și rugozitate suficient de variate, pentru care s-au calculat valorile indicilor de formă IF_1, IF_2, IF_3.

Geometria moleculelor (coordonatele carteziene ale nucleelor atomice în conformerul de energie minimă) a fost determinată cu programul de mecanică cuantică MOPAC [14]. În molecula 7 din tabel atomii de halogen legați de atomi carbon vecini sunt în poziția *trans* (pseudoaxial-pseudoecuatorial). Pentru moleculele 17-20 din tabelul 1, a căror structură este descrisă în diverse lucrări de specialitate, punctul de plecare al calculelor făcute cu MOPAC a fost structura indicată de McMurry [15].

Tabelul 1
MOLECULE ANALIZATE

Nr. crt.	Molecula	Nr. crt.	Molecula
1	dodecan	11	2,2-dimetil-3,3-diterțbutil-4,4-dimetil-pentan *tetra* (t-butil) metan
2	3-I-dodecan	12	1-F-2-I-benzen
3	pentafenil	13	1-CN-2-(hidroximetilen)-3-vinil-4-amino-5-Cl-6-alil-benzen
4	2-Cl-etanol	14	ciclohexan (baie)
5	clorcian	15	ciclohexan (scaun)
6	tetraclorură de carbon	16	camfor
7	1-F-2-Cl-3-Br-4-I-ciclobutan	17	diazepam (valium)
8	*cis*-butadienă	18	penicicilină V
9	*trans*-butadienă	19	morfină
10	1-Cl-2,2-difenil-aziridină	20	colesterol

Tabelul 2

VALORILE VOLUMELOR ŞI SUPRAFEŢELOR

Nr. crt.	V_p	V_e	V_s	S_e	V_m	S_m
1	717	376	2440	325	211	262
2	1302	682	1984	394	236	283
3	572	300	7714	321	365	486
4	147	77	223	92	67	95
5	72	38	116	57	42	61
6	221	116	134	115	84	107
7	435	228	273	181	130	156
8	142	75	223	93	66	108
9	162	85	176	103	67	107
10	800	419	610	274	208	218
11	710	372	436	251	280	245
12	245	128	374	139	111	155
13	825	432	765	284	223	269
14	264	138	162	130	102	128
15	271	142	197	132	102	124
16	469	246	300	190	160	181
17	982	514	871	319	246	276
18	1458	763	1664	415	297	358
19	852	446	770	281	255	276
20	1133	593	4264	397	420	451

Tabelul 3

VALORILE INDICILOR DE FORMĂ

Nr. crt.	IF_1	IF_2	IF_3
1	0,998	0,154	1,437
2	0,844	0,343	2,076
3	1,000	0,039	1,244
4	0,948	0,346	1,188
5	0,980	0,326	0,953
6	0,939	0,862	1,294
7	0,904	0,834	1,511
8	0,981	0,334	1,292
9	0,999	0,480	1,314
10	0,931	0,687	1,598
11	1,000	0,853	1,296
12	0,562	0,342	1,289
13	0,991	0,565	1,840
14	1,000	0,850	1,339
15	0,999	0,720	1,308
16	0,973	0,820	1,464
17	0,832	0,590	1,807
18	0,973	0,459	2,214
19	0,960	0,579	1,680
20	0,997	0,139	1,604

Pentru razele van der Waals ale atomilor s-au utilizat valorile calculate de Bondi [16].

După caracterizarea moleculelor cu programul MOPAC valorile volumelor, suprafeţelor şi indicilor de formă au fost calculate cu un program de calculator scris în TurboBasic, realizat ad-hoc, rulat pe calculatoarele IBM 486-DX2/66 MHz şi Pentium-90. Pentru moleculele din tabelul 1 calculele durează până la 2 min/moleculă, în funcţie de numărul de atomi.

Tabelul 2 conţine valorile rotunjite ale volumelor (în angströmi cubici) şi suprafeţele (în angströmi pătraţi) calculate pentru moleculele din tabelul 1. Pentru V_m şi S_m acestea sunt valori medii.

Tabelul 3 conţine valorile calculate ale indicilor de formă definiţi mai sus, pentru aceleaşi 20 de molecule.

Valorile din tabelul 3 permit o comparare a moleculelor din tabelul 1:

- după valoarea lui IF_1 molecule cu simetrie înaltă (în sensul definit mai sus al simetriei) sunt pentafenilul, ciclohexanul (baie) sau *tetra* (t-Bu) metanul, iar molecule cu simetrie redusă sunt 1-F-2-I-benzenul, diazepamul, 3-I-dodecanul, ciclobutanul tetrasubstituit;

- după valoarea lui IF_2 moleculele cu forma cea mai apropiată de forma sferică sunt tetraclorura de carbon și *tetra* (t-Bu) metanul, iar moleculele cu formă depărtată de forma sferică sunt pentafenilul și colesterolul;

- după valoarea lui IF_3 moleculele cu suprafața cea mai denivelată (rugoasă) sunt penicilina V și 3-I-dodecanul, iar moleculele cele mai... netede sunt clorcianul și 2-Cl-etanolul. Se observă că moleculele cu activitate fiziologică specifică au suprafața foarte denivelată (IF_3>1.5.).

Corelarea indicilor de formă, măsurată prin pătratul coeficientului de corelare liniara Pearson, coeficient de corelare calculat pe baza valorilor din tabelul 3, este:

- pentru perechea IF_1 - IF_2 $r^2 = 0,0050$
- pentru perechea IF_1 - OF_3 $r^2 = 0,0088$
- pentru perechea IF_2 - IF_3 $r^2 = 0,0004$

Valorile extrem de mici ale corelărilor indicilor de formă permit afirmația că acești indici descriu (reflectă), fiecare în parte, aspecte *diferite* ale formei moleculelor (între cei trei indici de formă nu există o legătură cauză-efect). Studiile ulterioare vor testa calitatea de variabile predictor (descriptor) ale indicilor de formă descriși în lucrare, pentru diferite proprietăți ale moleculelor.

Concluzii

Indicii de formă prezentați descriu cantitativ, într-un mod original, simetria, forma moleculelor și gradul de denivelare (rugozitate) al suprafeței moleculelor.

Moleculele cu activitate biochimică specifică au, de regulă, un grad ridicat de rugozitate.

Între indicii de formă descriși nu există legătură cauză-efect, acești indici descriind aspecte diferite ale formei moleculare.

Bibliografie

1. BALABAN, A.T., Theor. Chim. Acta, Berlin, **53**, 1979, p. 355
2. RANDIC, M., J. Am. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 6609
3. BALABAN, A.T., Chemical Applications of Graph Theory, Academic, Londra-New-York, 1976
4. KIER, L.B. și HALL, L.H., Molecular Conectivity in Chemistry and Drug Reasearch, Academic Press, New-York, 1976
5. BALABAN, A.T., CHIRIAC, A., MOȚOC, I. și SIMON, Z., Lecture Notes in Chemistry, Springer, Berlin, **15**, 1980, p. 22
6. KIER, L.B., Computational Chemical Graph Theory, Nova Science, New-York, 1990
7. MOȚOC, I., Steric Effects in Drug Design, Springer, Berlin, 1983, p. 94
8. CRAMER, R.D., PATTERSON, D.E., BUNCE, J.D., J. Am. Chem. Soc., **110**, 1988, p. 5959
9. DOWEYKO, A.M., J. Med. Chem., **31**, nr. 7, 1988, p. 1369
10. TARKO, L., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 5, 1994, p. 395
11. GHEORGHIU, M., FILIP, P., Aplicațiile calculatoarelor în chimie, Ed. Științifică, București, 1973, p. 57
12. ERMAKOV, S.M., Metoda Monte-Carlo și probleme înrudite, Ed. Tehnică, București, 1976
13. CIUBOTARIU, D.A., Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1987, p. 107
14. STEWART, J.J.P., MOPAC 6.0, QCPE No. 455, 1989
15. McMURRY, J., Organic Chemistry, Brooks/Cole Pbl., Ed. II, Pacific Grove, California, 1988, p. 120, 487, 918
16. BONDI, A., J. Phys. Chem., **80**, 1966, p. 3006

Intrat în redacție: 24 IV 1997

FIAMMETTA KORMOS

Dependența conductibilității filmului de SnO_2 de condițiile de realizare ale acestuia

C.Z.: 537.311

The good functioning of the electrochemical sensor, based on SnO_2 film, is strongly correlated to their conductibility.

The paper studies the dependence of the SnO_2 films conductibility on the synthesis conditions. The film were prepared by the following methods: mechanical spraying, reactive evaporation, "D.C. sputtering", "sol-gel" technique, on three kind of substrates: glass, sapphire, alumina.

The SnO_2 films prepared by "D. C. sputtering" and reactive evaporation had better conductibility than those prepared by mechanical spraying and the "sol-gel" technique, because of their more uniform structure.

The "D.C. sputtering" and reactive evaporation methods are preferrable, even if they are more laborious and need a high performance equipment.

În ultimii zece ani a crescut interesul pentru filmul semiconductor de tip *n* pe bază de SnO_2 cu care s-au elaborat noi tipuri de senzori electrochimici: biosenzori [1], electrozi de lucru pentru electrosinteze [2], respectiv senzori de gaze [3]. Parametrul de bază care asigură eficiența maximă a acestor senzori este conductibilitatea electrică. Conductibilitatea filmului este mult mai influențată de morfologia, structura grosimea și rezistența acestuia. Acești factori variază în funcție de natura suportului și de condițiile de preparare ale filmului SnO_2 .

În prezenta lucrare s-a investigat conductibilitatea filmului de SnO_2 realizată prin patru tehnici și pe trei suporturi diferite.

Partea experimentală

Filmele de SnO_2 s-au depus pe trei tipuri de suporturi (sticlă, alumină și safir), prin patru procedee: pulverizare mecanică [4], evaporare reactivă [5]. "D.C. sputtering" [3] și tehnica "sol-gel".[6].

În toate procedeele cu excepția "D.C. sputtering", soluția de pornire conține $SnCl_4$ etanol, $SbCl_3$ (ca dopant) în proporții diferite, astfel încât raportul atomic Sb/Sn variază între: 0,025-0,18. În tehnica "C.D. sputtering" sursa este Sn metalic și depunerea se realizează în prezență de O_2 și Ar ca gaz purtător. Suporturile au fost de tip pastilă.

Evaporarea reactivă și pulverizarea mecanică s-ua condus la temperaturi între 350-600°C, iar prin tehnica "sol-gel" la 20°C.

Posttratamentul termic aplicat filmelor de SnO_2 s-au realizat prin menținerea acestora la aer timp de 20, 50 respectiv 120 min la temperaturi între 325-500°C.

Metodele de măsurare, utilizate pentru stabilirea structurii, respectiv a proprietăților fizice ale filmelor sunt următoarele: structura prin SEM, grosimea prin interferometrie [4], rezistența electrică prin metoda celor patru puncte [5], iar numărul purtătorilor de sarcină prin măsurători de capacitate diferențială [7].

Dr. FIAMMETTA KORMOS, Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca

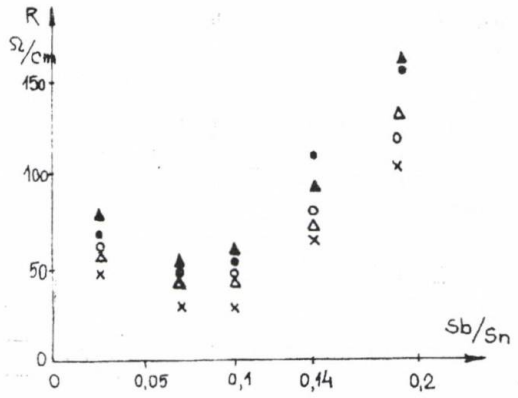


Fig. 1. Influența nivelului de dopare (exprimată prin raport atomic Sb/Sn) asupra conductibilității filmelor SnO_2: O- pe sticlă prin pulverizare; x - pe sticlă prin evaporare, • - pe sticlă prin tehnica "sol-gel"; Δ - pe alumină prin pulverizare; ▲ - pe alumină prin tehnica "sol-gel"

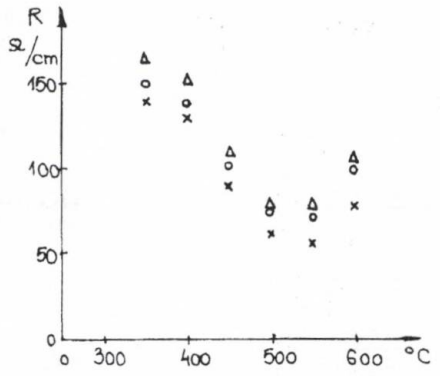


Fig. 2. Influența temperaturii de depunere a filmului SnO_2: O- pe sticlă prin pulverizare; x - pe sticlă prin evaporare, Δ - pe alumină prin pulverizare

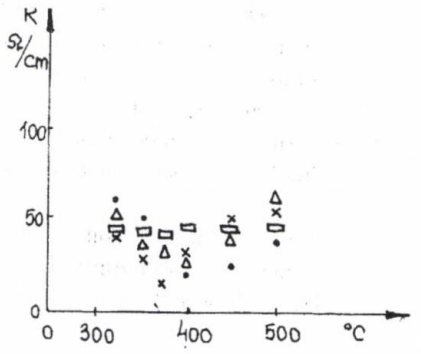


Fig. 3. Variația rezistenței în urma posttratamentului de 50 min la diferite temperaturi, la filmele obținute la depunere la 525°C(x) și la un nivel de dopare Sb/Sn=0,07(Δ,•); x - pe sticlă prin evaporare; • - pe sticlă prin tehnica "sol-gel" Δ - pe alumină prin tehnica "sol-gel"; □ - pe safir prin "D.C. sputtering"

Rezultate și discuții

Influența nivelului de dopare (fig. 1), a temperaturii de depunere (fig. 2) și a posttratamentului (fig. 3) asupra conductibilității filmului de SnO_2 s-a studiat prin urmărirea variației rezistenței acestuia.

În ceea ce privește nivelul de dopare, s-a constatat că, creșterea raportului Sb/Sn, este eficient până la valoarea = 0,07 Sb/Sn. La creșterea dopajului pentru raport Sb/Sn = 0,1, se păstrează aceleași valori ale rezistenței, excepție făcând filmele realizate prin tehnica "sol-gel", în care caz rezistența este în ușoară creștere. Creșterea în continuare a raportului atomic Sb/Sn cauzează în toate situațiile o creștere bruscă a rezistenței, în acord cu observațiile lui B. Correea- Lozano [8].

În general filmele obținute prin evaporare reactivă au rezistențe mai mici. Rezistențele cele mai ridicate le prezintă filmele obținute prin tehnica "sol-gel". În cazul utilizării ca suport a aluminei rezistența filmului depus a fost maximă.

Influența temperaturii de depunere asupra filmelor realizate prin pulverizare mecanică, respectiv evaporare reactivă, s-a studiat la nivelul optim de dopaj (0,07 Sb/Sn). S-a observat că domeniul de temperatură optim pentru realizarea acestor filme este cuprins între 500-550°C. Cea mai semnificativă scădere a rezistenței s-a înregistrat în cazul filmului depus pe suport de sticlă prin evaporare reactivă. Filmele realizate prin pulverizare mecanică, indiferent de suportul pe care au fost depuse, au valori apropiate, mai ridicate decât în cazul filmelor prezentate anterior.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICE ALE FILMELOR DE SnO_2 OBȚINUTE ÎN CONDIȚII OPTIME DE DEPUNERE PE SUPORTURI ȘI PRIN METODE DIFERITE

Felul filmului SnO_2	Structură	Grosime, nm	Rezistență, Ω/cm^2	Număr purtători de sarcină/cm^2
Pulverizare pe sticlă	policristalină	0,50	38	$2,3*10^{19}$
Evaporare pe sticlă	policristalină	0,42	30	$4,2*10^{20}$
sol-gel pe sticlă	amorf	0,36	45	$1,8*10^{18}$
DC sputtering pe safir	microcristalin	0,10	28	$5,4*10^{20}$
Pulverizare pe alumină	policristalin	0,25	46	$3,5*10^{19}$
sol-gel pe alumină	policristalin	0,42	54	$2,7*10^{19}$

Măsurătorile de rezistență efectuate pe filmele realizate prin toate metodele de depunere utilizate, arată că cea mai scazută rezistență o prezintă cele obținute prin "D.C. sputtering" și evaporare reactivă. Aceste rezultate sunt confirmate și de O. Kersten și colaboratorii [9] și se explică printr-o structură mai uniformă (chiar microcristalină în cazul "D.C. sputtering") a filmelor de SnO_2.

La investigarea efectului posttratament termic asupra filmelor obținute prin cele patru procedee s-a observat că menținerea acestora la temperatură, pentru o perioadă mai scurtă (20 min), respectiv lungă (120 min) nu are un efect pozitiv asupra rezistenței acestora. O scădere semnificativă a rezistenței s-a constatat pentru o perioadă de posttratament de 50 min, iar temperatura cea mai adecvată a fost 375°C pentru filmul obținut pe sticlă prin evaporare reactivă, respectiv 400°C pentru filmul depus pe sticlă prin tehnica "sol-gel". Acest ultim rezultat confirmă și constatările lui H.X.Li [6]. Posttratamentul termic a rămas fără efect asupra filmelor obținute prin "D.C-sputtering".

În general scăderea rezistenței filmelor prin posttratament termic se pune pe seama uniformizării structurii la suprafața acestora [8].

Caracteristicile fizice ale filmelor SnO_2 obținute în condițiile stabilite optime s-au redat în tabelul 1.

Din tabelul 1 se poate observa, pe baza variației numărului de purtători de sarcină/cm^2 că, cea mai bună conductibilitate o prezintă filmele realizate prin "D.C. sputtering" pe suport de safir și prin evaporare reactivă pe suport de sticlă.

Concluzii

Pe baza studiului efectuat s-au constatat următoarele:

- filmele realizate prin "D.C. sputtering" și evaporare reactivă, spre deosebire de cele realizate prin pulverizare mecanică, respectiv tehnica "sol-gel", au o conductibilitate superioară, datorită structurii mai uniforme;

- tehnicile prin "D.C. sputtering" și evaporare reactivă sunt preferabile, deși sunt mai laborioase și implică utilizarea unui echipament mai pretențios.

Bibliografie

1. TATSUMA, T., SAITO, K. și OYAMA, N., Anal. Chem., **66**, 1994, p. 1002
2. SCHUHMANN, W., Biosens. Bioelectr., **8**, 1993, p. 191
3. MIZSEI, J., Sens. Act., **B15-16**, 1993, p. 328
4. KEKEDY, L. și KORMOS, F., Rev. Chim. (București)., **30**, nr. 2, 1979, p. 104
5. KORMOS, F. și KATAY, Gy., Rev. Chim. (București)., **37**, nr. 10, 1986, p. 901
6. H.X.Li, H. LIU și Y.H. ZHANG, Sens. Act., **B13-14**, 1993, p. 675
7. KORMOS, F., 4-th Symphosium on Ion Selective Electrodes, Manufacture, Ed. Academică, 1984, p. 523
8. CORREA-LOZANO, B., COMNINELLIS, Ch. și De BATTISTI, A., J. Electrochem. Soc., **143**, nr. 1, 1996, p. 203
9. KERSTEN, O., ZSCHEYGE, W., DEININGER, D. și RAMMELT, B., Beit Electronenmikroskop Direktabb. Oberfl., **23**, 1990, p. 231

Intrat în redacție: 6. II. 1997

SORINA TODOR
COSTEL SÂRBU

Studiul lipofilicității amidoesterilor etanolaminei prin cromatografia pe strat subțire cu fază inversă

C.Z.: 543.544

The lipophilicity and specific hydrophobic surface area of thirty amido esters of ethanolamine have been determined by reversed phase thin - layer chromatography using paraffin oil as stationary phase and water-methanol mixtures as eluents. The compounds studied showed regular retention behaviour, their R_M values decreasing linearly with increasing concentration of methanol in the eluent. We have to remark also the high correlation between the lipophilicity and specific hydrophobic surface area in this case.

La începutul secolului, Mayer și Overton [1] au remarcat, independent unul de celălalt, că narcoticele și anestezicele cele mai eficiente, sunt cele care prezintă cea mai mare solubilitate în solvenții nepolari, cu alte cuvinte cele care au cel mai pronunțat caracter lipofil. Pentru a explica observația lor, cei doi au efectuat o serie de studii prin care urmăreau să simuleze membranele celulare și lichidele extracelulare ale organismelor vii. Pentru această simulare, ei au utilizat ulei de măsline, ca model pentru lipidele din membranele celulare, și apă, ca model pentru lichidele extracelulare. În acest fel, cei doi au pus în evidență existența unei corelații între activitatea unora dintre substanțele studiate și coeficientul lor de partiție P, pe care l-au definit ca fiind raportul între concentrația substanței în ulei de măsline și concentrația substanței în apă.

În 1954, Collander [1] a stabilit că există o relație liniară între log P și viteza de trecere a numeroase substanțe din faza extracelulară în faza intracelulară. Se poate spune, deci, că acest coeficient de partiție, reflectă afinitatea unei molecule față de lipide (principalele constituente ale membranelor celulare), precum și față de partea hidrofobă a proteinelor (receptorii de pe suprafața membranelor celulare). Totodată, parametrul P exprimă capacitatea unei molecule de a traversa diferite bariere hidrofobe, pentru a ajunge, străbătând compartimente diferite, în celula țintă. În concluzie, ținând cont de observațiile experimentale, lipofilicitatea se poate defini ca fiind capacitatea unei molecule de a străbate diferite bariere hidrofobe [2]. Astfel, măsura lipofilicității permite evaluarea gradului de realizare a transferului unei substanțe ce prezintă activitatea biologică (medicamente, hormoni, toxine, pesticide, insecticide etc.) de la locul administrării la cel al acțiunii sale, precum și aprecierea interacțiunilor hidrofobe dintre aceste substanțe și receptori. Pe baza ecuației de definiție a coeficientului de partiție *P*,

$$P = [c]_o / [c]_a \qquad (1)$$

unde:

$[c]_o$ este concentrația substanței în fază organică;

$[c]_a$ - concentrația substanței în fază apoasă.

Se poate stabili că, dacă P tinde către zero, substanța studiată prezintă un grad minim de lipofilicitate. În acest caz, nu se va obține un răspuns biologic din partea organismului. În cazul în care P

Chim. SORINA TODOR , conf. dr. COSTEL SÂRBU, Universitatea "Babeș Bolyai", Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

tinde la α, caracterul hidrofob al substanței studiate este foarte pronunțat. În acest caz, apare pericolul reținerii substanței studiate de către structurile lipidice, ceea ce va duce la suprimarea răspunsului biologic așteptat. Se poate afirma așadar, că există o lipofilicitate optimă a unei molecule date pentru care să se obțină un răspuns optim din partea organismului.

Dată fiind importanța acestei proprietăți moleculare, până în prezent au fost întreprinse o serie de studii, ce descriu cele mai diverse metode, atât de calcul [3] cât și experimentale, utilizate la evaluarea lipofilicității celor mai diverși compuși. Astfel, pentru evaluarea gradului de lipofilicitate a unui compus, se poate utiliza metoda partiției [3], cromatografia pe strat subțire cu faze inverse [4-10] și cromatografia de lichide de înaltă performanță [11]. Acestea sunt metodele menționate cel mai frecvent în literatura de specialitate ca modalități de evaluare a gradului de lipofilicitate a unui compus. De asemenea, s-a încercat evaluarea experimentală a lipofilicității prin cromatografia gaz-lichid [12] și spectroscopie IR [13].

Boyce și Milborow [14] propun pentru prima dată utilizarea metodelor cromatografice pentru evaluarea lipofilicității unei substanțe cu scopul de a înlătura dificultățile de ordin practic, întâlnite la determinarea coeficientului de partiție P, prin metoda directă. În ceea ce privește cromatografia pe strat subțire cu fază inversă, folosită ca metodă de determinare a lipofilicității, studiile efectuate până în prezent recomandă valorile R_M, ca cea mai potrivită cale experimentală de evaluare a gradului de lipofilicitate a unui compus. Această confirmare are la bază existența unei corelații puternice între log P și aceste valori calculate la repartiția compusului investigat între faza mobilă polară și faza staționară nepolară a sistemului cromatografic considerat [15].

Experimentele ulterioare au demonstrat însă dificultățile ce apar, privind generalizarea procedeului datorită faptului că valorile R_M sunt afectate de o serie de erori cum ar fi condițiile cromatografice, modul de măsurare a distanțelor pe care au migrat compușii investigați, precum și de modul de determinare a frontului de solvent [16-17]. De aceea, Dross și colaboratorii [16], în lucrarea lor, propun o serie de modalități de eliminare a acestor erori, ce pot afecta, într-o mare măsură, acuratețea evaluării caracterului lipofil.

Scopul prezentei lucrări este de a determina prin cromatografia pe strat subțire, folosind plăci de silicagel impregnate cu ulei de parafină ca fază inversă, lipofilicitatea unei serii de hormoni de creștere la plante și de a stabili dacă acești compuși se încadrează într-o serie congenerică.

Determinarea lipofilicității prin metode cromatografice, are la bază relația (2) mai mult sau mai puțin liniară dintre valorile R_M și concentrația solventului organic din faza mobilă [19], redată prin intermediul ecuației:

$$R_M = a + b[c] \tag{2}$$

unde [c] este concentrația componentului organic în fază mobilă.

În cazul compușilor cu caracter puternic lipofil care, practic, nu migrează cu faze mobile în care concentrația componentului organic este nulă, valorile R_M se obțin prin extrapolarea la zero a dreptei obținute prin regresie liniară. Valoarea, astfel determinată, se notează cu R_{Mo} și reprezintă valoarea R_M pentru concentrația zero a componentului organic în faza mobilă. Cu alte cuvinte, această valoare este o măsură a partiției compușilor investigați între faza staționară nepolară și faza mobilă polară, utilizând un sistem standard în care toți compușii pot fi comparați pe baza lipofilicității lor [19]. Ținând cont de cele afirmate, ecuația (2) poate căpăta următoarea formă:

$$R_M = R_{Mo} + b[c] \tag{3}$$

Cercetările ulterioare asupra caracterului lipofil al diverșilor compuși, efectuate de Biagi și colaboratorii [18,19], au evidențiat existența unei corelații între panta (b) din ecuația (3) și ordonata la origine R_{Mo} a aceleeași ecuații. Ei au demonstrat că această corelație este liniară mai ales în cazul compușilor congenerici. În cazul acestor compuși, panta (b) din ecuația (3) ar putea fi corelată cu suprafața hidrofobă specifică al compușilor, constituind astfel o completare în ceea ce privește evaluarea gradului de lipofilicitate a unui compus.

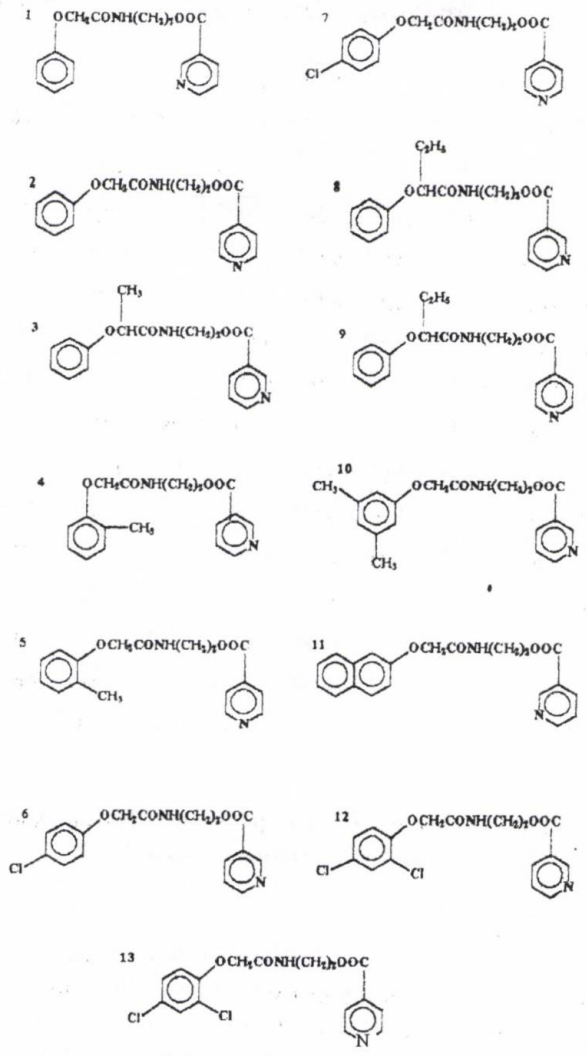


Fig. 1. Structurile chimice ale compușilor investigați

Partea experimentală

Pentru efectuarea experimentelor cromatografice au fost utilizate plăci cromatografice (20x20 cm) gata preparate, impregnate cu indicator de fluorescență pentru 254 nm, care au fost procurate de la firma Riedel de Häen. Pentru obținerea plăcilor cu fază staționară inversă, stratul de silicagel depus pe suport de aluminiu a fost impregnat, prin developare, cu o soluție de 15% (v/v) ulei de parafină în CH_2Cl_2 [20,21]. S-a ales ca tehnică de impregnare, developare deoarece s-a demonstrat, prin studii termoanalitice [22], că această tehnică duce, pentru o anumită concentrație a agentului de impregnare în soluția eluentului, la obținerea unor straturi subțiri cu fază inversă, ce prezintă un grad înalt de omogenitate.

Compușii investigați, în număr de 13, prezentați în figura 1, au fost sintetizați în laboratoarele Catedrei de Chimie Organică a Facultății de Chimie și Inginerie Chimică din cadrul U.B.B. din Cluj-Napoca [23]. Toți acești compuși, ale căror structuri chimice sunt foarte asemănătoare, au fost utilizați așa cum au fost primiți fără o purificare sau alt tratament prealabil.

Pentru cromatografiere s-au preparat soluții de 0,1% ale acestor compuși în metanol absolut. Probele au fost aplicate sub formă de spoturi la o distanță de 1,5 cm față de lungimea inferioară a plăcilor cromatografice și la 25 mm distanță față de marginile laterale ale acestora, distanța dintre două spoturi succesive fiind de 10 mm. Ca fază mobilă, au fost utilizate amestecuri de metanol-apă conținând între 40 și 60% metanol (v/v), diferența dintre concentrațiile de metanol din două amestecuri consecutive fiind de 5%. Acest domeniu de concentrații a fost ales prin încercări preliminare care au condus la concluzia că toți compușii studiați prezintă valori R_M semnificative în acest domeniu de concentrații.

Tabelul 1

VALORILE R_M CALCULATE PENTRU DIFERITE COMPOZIȚII METANOL-APĂ ALE FAZEI MOBILE

Proba	$CH_3OH : H_2O$									
	40 : 60		45 : 55		50 : 50		55 : 45		60 : 40	
	R_f	R_M	R_f	R_M	Rf	R_M	R_f	R_M	Rf	R_M
1	0.19	0.629	0.30	0.368	0.39	0.194	0.52	-0.035	0.63	-0.231
2	0.18	0.658	0.29	0.378	0.38	0.212	0.52	-0.035	0.63	-0.231
3	0.17	0.688	0.28	0.410	0.36	0.249	0.49	0.017	0.62	-0.212
4	0.11	0.954	0.18	0.658	0.27	0.432	0.39	0.203	0.56	-0.105
5	0.08	1.060	0.16	0.720	0.26	0.454	0.37	0.231	0.54	-0.069
6	0.09	1.000	0.16	0.720	0.24	0.500	0.38	0.222	0.53	-0.052
7	0.09	1.000	0.16	0.720	0.26	0.454	0.38	0.213	0.52	-0.035
8	0.11	0.907	0.10	0.629	0.31	0.347	0.41	0.158	0.58	0.140
9	0.10	0.954	0.18	0.658	0.30	0.367	0.40	0.176	0.57	-0.122
10	0.06	1.190	0.11	0.908	0.22	0.549	0.32	0.327	0.47	0.052
11	0.07	1.123	0.13	0.825	0.20	0.602	0.32	0.327	0.49	0.017
12	0.04	1.380	0.08	1.060	0.14	0.788	0.25	0.489	0.40	0.176
13	0.03	1.509	0.08	1.090	0.13	0.825	0.24	0.513	0.39	0.194

Distanțele de migrare a solventului au fost de 10 cm în fiecare caz. După developare și uscare, plăcile au fost examinate în lumină UV (254 nm) în vederea determinării valorilor R_f.

Rezultate și dicuții

În această lucrare, pentru sistemul cromatografic ulei de parafină, ca fază staționară, și diferite amestecuri metanol, apă ca fază mobilă, s-au calculat valorile R_M din factorii de retenție cromatografici prin intermediul ecuației Bate-Smith și Westale [24] folosind următoarea relație:

$$R_M = \log(1/R_f - 1) \tag{4}$$

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1 și se observă ușor că, cu cât compusul studiat este mai lipofil, cu atât valorile R_M, determinate pentru o anumită concentrație a metanolului în faza mobilă, sunt mai mari și invers.

Estimarea lipofilicității compușilor investigați s-a realizat folosind metoda celor mai mici pătrate [25, 26] în vederea determinării parametrilor de regresie din ecuația liniară (3). Așa cum s-a arătat, măsura relativă a lipofilicității este determinată de valoarea intercepției funcției liniare de regresie din ecuația (3), respectiv R_{Mo}. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2. În același tabel sunt arătate și valorile coeficientului de corelație care, în majoritatea cazurilor, sunt foarte apropiate de valoarea 1, precum și valorile coeficientului de determinare, R_2, ca o măsură mai adecvată a liniarității funcției de regresie. Această liniaritate excelentă, ce oferă o încredere ridicată în valorile estimate ale lipoficilității compușilor studiați, reiese și din reprezentarea grafică a perechilor de puncte R_M - compoziția fazei mobile pentru fiecare compus studiat în parte, arătată în figura 2. Rezultatele privind funcția de regresie liniară caracteristică perechilor de puncte, pantă-ordonată, corespunzătoare, de asemenea, fiecărui compus studiat, sunt prezentate în figura 3.

Aceste rezultate sugerează faptul că, compușii investigați fac parte dintr-o serie congenerică.

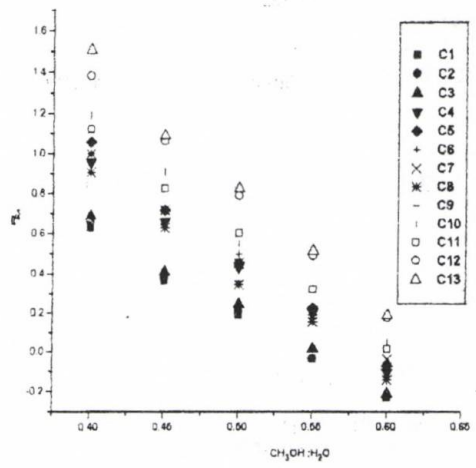


Fig. 2. Reprezentarea grafică a perechilor de valori R_M - compoziția fazei mobile

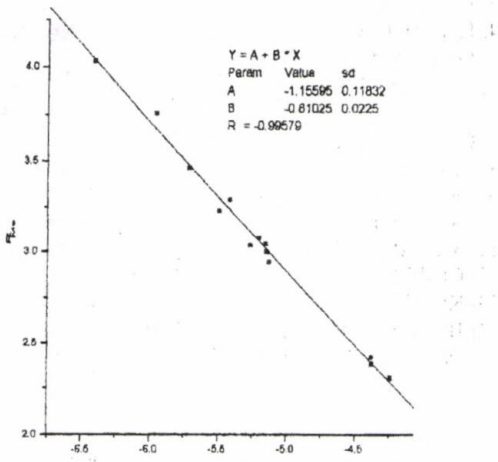


Fig. 3. Reprezentarea grafică a parametrilor de regresie R_{Mo}-panta

Tabelul 2

REZULTATELE DE REGRESIE OBȚINUTE PENTRU DATELE DIN TABELUL 1

Proba	R_{Mo}	b	r	R^2
1	2.3080	-4.246	-0.9984	0.9968
2	2.3894	-4.382	-0.9700	0.9940
3	2.4230	-4.385	-0.9976	0.9952
4	3.0014	-5.146	-0.9983	0.9966
5	3.2262	-5.494	-0.9977	0.9954
6	3.0800	-5.204	-0.9993	0.9986
7	3.0469	-5.153	-0.9995	0.9990
8	2.9460	-5.131	-0.9980	0.9960
9	3.0406	-5.268	-0.9977	0.9954
10	3.4622	-5.714	-0.9975	0.9950
11	3.2880	-5.420	-0.9987	0.9974
12	3.7576	-5.958	-0.9997	0.9994
13	4.0330	-6.414	-0.9975	0.9950

Concluzii

Rezultatele obținute sugerează posibilitatea de a folosi silicagelul impregnat cu ulei de parafină în vederea determinării lipofilicității diferitelor clase de compuși prin cromatografia pe strat subțire cu fază inversă. Parametrii de regresie determinați, r, și respectiv R^2, precum și reprezentările grafice au arătat o bună liniaritate, ceea ce a permis estimarea unor valori relevante privind lipofilicitatea compușilor studiați. S-a remarcat, de asemenea, existența unui grad înalt de corelație între pantele și ordonatele funcțiilor de regresie liniară corespunzătoare fiecărui compus în parte. Aceasta indică faptul că, compușii investigați fac parte dintr-o serie congenerică.

Bibliografie

1. PETERS, D.G., HAYES, M.J. și HIEFTJE, Chemical Separations and Measurements. Theory and practics of Analitical Chemistry, Sounders Company, 1974
2. DARWISH, Y., CSERHATI, T. și FORGACS, E., J. Planar Chromatogr., 6, 1993, p. 458

3. REKKER, R.F. și MANNHOLD, R., Calculation of Drug Lipophilicity, Weinheim, 1992
4. HANSCH, C. și ANDERSON, S.M., J. Org. Chem., **32**, 1967, p. 2538
5. GOCAN, S., CÂMPAN, G. și PANEA, T., J. Planar Chromatogr., **7**, 1994, p. 435
6. BIEGANOVSKA, M.L., DORACZYNSKA-SZOPA, A. și PETRUCZYNIK, A., J. Planar Chromatogr., **8**, 1995, p. 122
7. CSERHÁTI, T., J. Biochem. Biophys. Methods, **27**, 1993, p. 133
8. CSERHÁTI, T., J. Liq. Chromatogr., **16**, 1993, p. 1805
9. TRAPANI, G., ALTOMARE, C., FRANCO, M., LATROFA, A. și LISO, G., Int. J. Pharm., **116**, 1995, p. 95
10. SLIWIOK, J. și LABE, B., J. Planar Chromatogr., **8**, 1995, p. 395
11. McCALL, J.M., J. Med. Chem., **18**, 1975, p. 549
12. CLIFFORD, D.R. și WATKINS, D.A.M., Pestic. Sci., **2**, 1971, p. 41
13. KOCJAN, B. și SLIWIOK, J., J. Planar Chromatogr., **7**, 1994, p. 327
14. BOYCE, C.B.C. și MILBORRROW, B.V., Nature, **208**, 1965, p. 537
15. MARTIN, A.J.P și SYNGE, R.L.M., Biochem. J., **35**, 1941, p. 135
16. DROSS, K., SONNTAG, C. și MANNHOLD, R.J., Chromatogr. A., **673**, 1994, p. 113
17. DROSS, K. și SONNTAG, C., J. Chromatogr., **639**, 1993, p. 287
18. BIAGI, G.L., BARBARO, A.M. și SAPONE, A., J. Chromatogr. A, **662**, 1994, p. 341
19. BIAGI, G.L., BARBARO, A.M., SAPONE, A. și RECANATINI, M., J. Chromatogr., **669**, 1994, p. 246
20. WILSON, I.D., J. Chromatogr., **291**, 1984, p. 241
21. SÂRBU, C., COMAN, V. și MĂRUTOIU, C., J. Planar Chromatogr., **4**, 1991, p. 325
22. KOVACS-HADADY, K. și BALAZS, E., J. Planar Chromatogr., **6**, 1993, p. 463
23. IRIMIE, F., Teză de doctorat, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, 1993
24. BATE-SMITH, E.C. și WESTALL, R.G., Biochim. Biophys. Acta, **4**, 1950, p. 427
25. SÂRBU, C., Anal. Lett., **28**, 1995, p. 2077
26. SÂRBU, C. și LITEANU, V., Rev. Chim. (București), **46**, 1995, p. 674

Intrat în redacție: 26 III 1997

CDC ÎN ROMÂNIA !

Fundația americană Citizens Democracy Corps. Inc. contribuie la modernizarea activității CHIMINFORM DATA prin reprezentantul său Domnul Harry L. Atkins, specialist de mare valoare cu o experiență de peste 33 de ani la NASA.

Proiectul este ambițios și urmărește concretizarea condițiilor pentru transferul de tehnologie avansată din întreaga lume prin CHIMINFORM DATA, spre întreprinderile chimice și petrochimice românești.

CHIMINFORM DATA s-a angajat cu entuziasm în această acțiune bazându-se pe sprijinul fundației Citizens Democracy Corps. Inc. și pe competența profesională a Domnului Harry L. Atkins, acțiune care se concretizează în oferirea de servicii moderne, pe bază de contracte ferme, incluzând transferul tehnologic către întreprinderile noastre chimice și petrochimice.

MIRELA GHEORGHIŞOR

Studiul condiţiilor de sinteză şi de caracterizare ale unor materiale policristaline din sistemul Hg-Zn-Te

C.Z.: 620.22

This paper proposes the study of $Hg_{1-x}Zn_xTe$ type polycrystalline materials with x=0.15; 0.25; 0.50 and 0.75 during the synthesis and its physical-chemical characterization.

Interesul deosebit acordat soluţiilor solide $Hg_{1-x}Zn_xTe$ se datorează, în principal, posibilităţii utilizării lor ca detectori în IR [1].

Sistemele ternare Hg-Zn-Te sunt utilizate în mod curent pentru a modifica diferitele proprietăţi cum sunt: banda interzisă şi constanta de reţea când se obţin materiale cu proprietăţi distincte.

În practică s-a dovedit că materialele semiconductoare ternare $Hg_{1-x}Zn_xTe$ sunt mai stabile decât $Hg_{1-x}Cd_xTe$, obţinându-se monocristale mai omogene din punct de vedere compoziţional. Din aceste motive $Hg_{1-x}Zn_xTe$ sunt materiale recomandate pentru detectoare de IR, ca alternativă la $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [2,3].

Prin variaţia lui "x" şi respectiv a lărgimii benzii energetice materialele semiconductoare ternare $Hg_{1-x}Zn_xTe$ pot acoperi ca materiale detectoare de IR domeniile 8-12 μm; 3-5 μm 1,3-1,6 μm [4]. Domeniul de detecţie 1,3-1,6 μm este deosebit de important pentru aplicabilitatea la telecomunicaţii prin fibră optică.

Partea experimentală

În experimentările în cadrul acestui studiu s-a reuşit să se clarifice o serie de probleme legate de sinteza materialelor policristaline $Hg_{1-x}Zn_xTe$ cu x=0,15; 0,25; 0,50 şi 0,75.

Materiile prime utilizate pentru sinteza semiconductorilor ternari $Hg_{1-x}Zn_xTe$ au fost elementele: zinc (Zn); telur (Te) şi mercur (Hg) cu un conţinut în substanţă de bază nu mai mic de 99,999% procente gravimetrice.

Metalele iniţiale Zn şi Te sunt supuse decapării în soluţie HCl:EtOH = 1:10 în vederea înlăturării impurităţilor.

Elementele au fost cântărite în proporţii stoichiometrice corespunzătoare valorilor lui "x" de 0,15; 0,25; 0,50 şi 0,75.

Sinteza are loc în fiole din cuarţ cu diametrul de 11 mm vidate la 10^{-5} torri şi grafitizate.

Pentru omogenizarea topiturilor se foloseşte o agitare prin vibraţie a fiolei în cuptorul vertical prevăzut cu bucla de reglare a temperaturii. Temperaturile, la care s-au făcut sintezele, au fost: 700°, 750° şi 800°C timp de 50 h.

În vederea evitării procesului de segregare a componentelor, solidificarea topiturii se face prin răcire bruscă.

Pentru probe de 10 g s-au obţinut produse omogene. S-a reuşit să se controleze repartiţia lui "x" în volumul materialelor policristaline prin diferite metode de omogenizare. Se constată, aşa cum se relevă din datele de literatură, că la sinteza $Hg_{1-x}Zn_xTe$ apare o pierdere de mercur, care trebuie compensată prin introducerea unui exces corespunzător în amestec (circa 1%).

Pe materialele policristaline sintetizate s-au făcut următoarele determinări:

- conţinut de impurităţi;

Ing. MIRELA GHEORGHIŞOR, S.C. MATPUR S.A.

- abatere de la stoichiometrie;
- analiza structurii cristalografice;
- microduritate Vickers;
- caracterizare electrochimică;
- proprietăți electrice: rezistivitate și conductivitate;
- proprietăți optice.

Rezultate și discuții

Din analiza rezultatelor obținute se pot preciza următoarele:

1. Nivelul impurităților este aproape de același ordin de mărime ca la elementele inițiale, ceea ce denotă faptul că nu a avut loc o impurificare pe parcursul sintezei;

2. În compoziția materialelor ternare sintetizate $Hg_{1-x}Zn_xTe$ (x=0,15; 0,25; 0,50 și 0,75) apare un exces variabil de telur corespunzător unui deficit de mercur. Acest neajuns se înlătură parțial prin introducerea unui exces de mercur (circa 1%).

Abaterea compoziției reale față de cea teoretică pentru materialele $Hg_{1-x}Zn_xTe$ (HZT) cu x=0,15 este prezentată în tabelul 1. Se constată că în cazul primei sinteze HZT 1 are loc o pierdere considerabilă de mercur, care este compensată de alte elemente.

Policristalinele HZT 2 și HZT 3 sintetizate au o stoichiometrie bună, care se situează în eroarea metodei de analiză de circa 2%.

Din tabelul 1 s-a calculat valoarea medie "x" prezentată în tabelul 2.

3. Din analiza de difracție de raze X se constată că maximele de difracție corespunzătoare pentru probele sintetizate sunt deplasate față de cele caracteristice compușilor de bază CdTe respectiv HgTe, ceea ce denotă posibilitatea formării ternarilor respectivi (fig. 1).

Tabelul 1

ABATEREA COMPOZIȚIEI REALE FAȚĂ DE CEA TEORETICĂ PENTRU MATERIALELE $Hg_{1-x}Zn_xTe$ (HZT) CU x = 0,15

Element, %	HZT_1	HZT_2	HZT_3
Hg-teoretic	54,95 39,10	54,95 50,60	54,95 54,30
Zn-teoretic	3,39 4,20	3,39 4,70	3,39 1,70
Te-teoretic	41,66 46,70	41,66 44,70	41,66 44,00

Tabelul 2

FRACȚIA MOLARĂ CALCULATĂ DIN DATELE DE ANALIZĂ PENTRU $Hg_{1-x}Zn_xTe$ (x = 0,15)

	% Zn	X mol/mol	Abatere
HZT_1	4,2	0,293	0,133
HZT_2	4,7	0,206	0,046
HZT_3	1,7	0,080	0,085

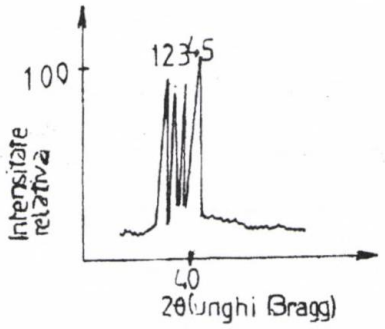


Fig. 1. Maximul de difracție de raze X: 1) pentru x=0,75; 2) pentru x=0,50; pentru x=0,25; pentru x=0,15 și pentru HgTe. Picul 3 se suprapune peste picul 4

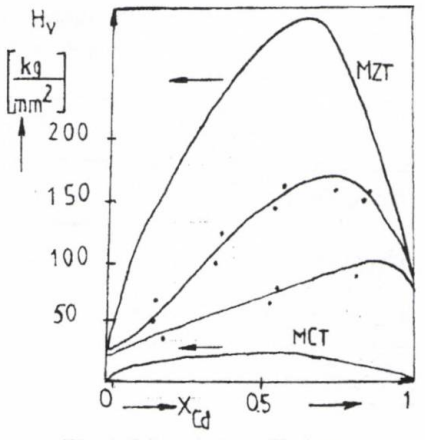


Fig. 2. Microduritate Vickers

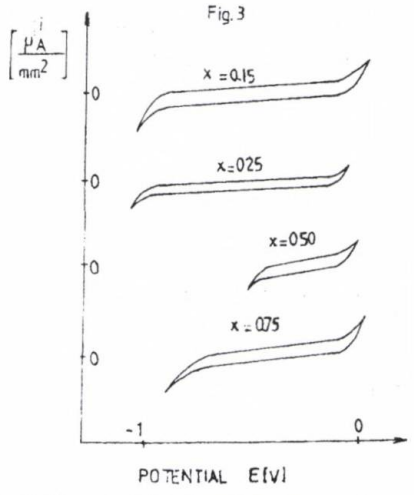


Fig. 3. Caracteristica densitate de curent-potențial în soluție $HClO_4$

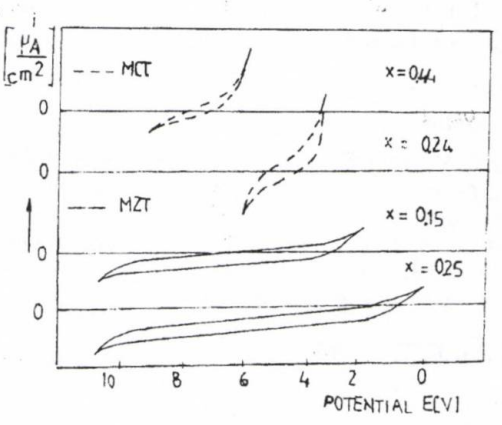


Fig. 4. Ciclovoltamograme comparative

4. Dintre proprietățile mecanice a fost măsurată microduritatea Vickers în funcție de compoziție (fig. 2). Apar două trăsături caracteristice microdurității pentru $Hg_{1-x}Zn_xTe$:

a) microduritatea maximă 160 kg/mm^2 pentru $x_{Zn} = 0,75$;

b) viteza inițială a durității dH/dx este mai mare când se introduc atomi de Zn în HgTe decât când se introduc atomi de Cd în structura compusului binar HdTe. Aceasta indică o mai bună stabilitate a structurii semiconductorilor $Hg_{1-x}Zn_xTe$ comparativ cu $Hg_{1-x}Cd_xTe$.

5. Caracterizarea electrochimică a fost făcută cu o instalație formată din [5]:

- potențiostat Princeton Applied Research Model 179;
- generator de impulsuri triunghiulare tip ORION EMG 117/2;
- înregistrator X-Y;
- celulă electrochimică.

Semiconductorii de tipul $Hg_{1-x}Zn_xTe$ au fost utilizați drept electrozi în electrolit de $HClO_4$ 1M.

Din voltamogramele ciclice prezentate în figura 3 rezultă că reacțiile electrochimice au loc la valori foarte apropiate de restul potențialului în domeniul -10 ÷ 0 V în timp ce densitatea de curent nu e influențabilă.

Comparând datele electrochimice prezentate în figura 3 obținute pentru $Hg_{1-x}Zn_xTe$ cu x=0,15; 0,25; 0,50 și 0,75 cu cele prezentate în figura 4 pentru $Hg_{1-x}Cd_xTe$ se apreciază o mai bună stabilitate pentru HZT.

6. Proprietățile electrice, respectiv rezistivitatea și conductibilitatea, sunt în funcție de compoziția materialelor prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3
PROPRIETĂȚI ELECTRICE

Soluții solide	Tip de conductibilitate	Rezistivitate, Ωcm
$Hg_{0,85}Zn_{0,15}Te$	n	0,015
$Hg_{0,75}Zn_{0,25}Te$	n	0,050
$Hg_{0,50}Zn_{0,50}Te$	p	10,00
$Hg_{0,25}Zn_{0,75}Te$	p	15,00

7. Din măsurători optice efectuate în IR pe plachete de material s-a calculat un coeficient de transmisie de circa 30-50%.

Un studiu aprofundat asupra proprietăților electrice și optice în funcție de compoziție în sistemul Hg-Zn-Te pot conduce, în final, la obținerea unor materiale cu caracteristici prestabilite.

Bibliografie

1. SHER, A., , CHEN-J. A.B., Vaccum Sci. Technol. **A3**, 1985, p. 105
2. OHNO, Y., ENDO, S., KOBAYASHI, M. și NARITA, S., Phys. Letters, 1983, **V 95 A**, nr. 7, p. 108
3. WAGNER, J.D. și VAKER, C.J., SUMMERS - J. Cryst. Growth, **86**, 1988, p. 296
4. VACLEVSKI, B.L., SKUMS, V.F., Neorganiskie materiali, **26**, nr. 4, 1990, p. 235
5. GHEORGHIȘOR, M. și VIȘAN, T., $Hg_{1-x}Zn_xTe$ - material for Optoelectronic, 17th Edition of Annual Semiconductor Conference, Sinaia, 11-16 octombrie 1994, România

Intrat în redacție:23 VIII 1995

ÎN PERIOADA 21-24 APRILIE 1998

CHIMINFORM DATA

ORGANIZEAZĂ

LA SALA PALATULUI

EXPOZIȚIA INTERNAȚIONALĂ

BICEX '98

LUMINIȚA GRIGORE

Comportarea neideală a sulfaților în soluții ternare apoase

Funcții termodinamice de exces

C.Z.: 536.7

Determination of the mean activity coefficients in ternary systems of the type sulphate I+ sulphate II+H_2O (where I=Cu,Zn, II=Li, Na, Mg, Mn) the existance of strong deviations from the ideal behaviour.

Estimation of thermodynamic excess functions from the variation of the mean activity coefficients with temperature draws up to the conclusion that the high values obtained are due the formation of the ionic associates, process that takes place with important mixing effects and in which the hydration sphere of the single ions is partially destroyed, these meaning a modification of the number of liberty degrees.

În lucrările [1-4] s-a determinat potențialul chimic de exces mediu, μ_1^E, al unui component într-un sistem ternar de tip sulfat I+ sulfat II+H_2O, la temperatură constantă (25°C). S-au studiat sisteme cu $CuSO_4$(I) și respectiv $ZnSO_4$(I), obținându-se o deosebire evidentă între comportările lor.

Astfel, pe baza unui model convențional (a unei "soluții ternare ideale" definite în raport cu o soluție binară reală a comportamentului I în apă), sistemele au fost împărțite în trei grupe:

Grupa I: soluțiile $ZnSO_4(m_1) + Me_nSO_4(m_2) + H_2O$ la care coeficientul mediu de activitate depinde numai de fracția de tărie ionică și care sunt cvasiindependente atât de tăria ionică, cât și de sarcina cationului adăugat;

Grupa II: sistemele $CuSO_4(m_1) + (Me_{alcalin})_2SO_4(m_2) + H_2O$, cu sarcină cationică asimetrică au abateri mari de la comportarea ideală. Alura dependențelor coeficientului mediu de activitate de fracția de tărie ionică prezintă o primă porțiune liniară (până la fracție de aproximativ 0,5), pentru care abaterile negative cresc în secvența Li, Na, K și o a doua porțiune (fracții > 0,5) pentru care secvența nu se respectă întotdeauna;

Grupa III: sistemele $CuSO_4(m_1)$ + (Mg, Mn, Zn)$SO_4(m_2) + H_2O$ cu sarcină cationică simetrică au abateri foarte mari de la idealitate.

Rezultatele obținute au condus la concluzia că valorile mari ale abaterilor se corelează, în principal, cu constantele de asociere foarte mari existente în sulfați 2:2, efectul ternar de amestecare ΔG^{ex} fiind pus pe seama modificărilor asociațiilor ionilor simpli în formațiuni mixte, ceea ce implică apariția unor călduri de exces cu valori importante.

Pentru a stabili cui se datorează valorile mari ale abaterilor s-a efectuat studiul dependenței de temperatură a coeficientului mediu de activitate, determinând funcțiile termodinamice de exces H_1^E și S_1^E.

Partea experimentală

Determinările au fost efectuate în soluții apoase la 20, 30, 40 și 50°C pentru sistemele:

$CuSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

$CuSO_4 + Li_2SO_4 + H_2O$

$ZnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

Ing. LUMINIȚA GRIGORE, Institutul de Microtehnologie, București

S-a lucrat la tarie ionică totală constantă (I = 2,4) și proporții variabile ale celor doi electroliți.

Măsurătorile de f.e.m. s-au realizat în celule de tipul:

$Pt\text{-}Hg\text{-}HgSO_4/MeSO_4(m_1)Me_nSO_4(m_2) / Me_xHg - Pt$

unde Cu, Zn; Me_n = Li, Na.

Calculul s-a efectuat direct prin intermediul mărimii $\Delta \ln\gamma_1$ definit de relația:

unde: Me =

$$\Delta ln\gamma_1 = -\frac{E_t - E_b}{RT/F} - ln\frac{m_1^t \pm}{m_1^b \pm} \quad (1)$$

unde:

m_{1+} = molalitatea medie a $CuSO_4$, respectiv $ZnSO_4$, în sistemul binar;

$$m_{1\pm} = [m_1(m_1+m_2)]^{1/2} \quad (2)$$

- molalitatea medie a $CuSO_4$, respectiv $ZnSO_4$, în sistemul ternar.

S-a calculat apoi:

$$\mu_1^E = RT\Delta ln\gamma_1 \quad (3)$$

$$S_1^E = -R\Delta ln\gamma_1 - RT\left(\frac{\partial \Delta ln\gamma_1}{\partial T}\right)_P \quad (4)$$

$$H_1^E = -RT^2\left(\frac{\partial \Delta ln\gamma_1}{\partial T}\right)_P \quad (5)$$

unde:

$\left(\frac{\partial \Delta ln\gamma_1}{\partial T}\right)_P$ sunt coeficienții de temperatură ai lui $\Delta \ln\gamma_1$.

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1 și în figurile 1-3 sub forma dependențelor funcțiilor termodinamice de exces de fracția de tărie ionică definită prin relațiile:

- pentru sisteme asimetrice:

$$y_2 = \frac{I_2}{I} = \frac{3m_2}{4m_1 + 3m_2} = \frac{3m_2^t}{4m_1^b} \quad (6)$$

- pentru sisteme simetrice:

$$y_2 = \frac{I_2}{I} = \frac{4m_1}{4m_1 + 4m_2} = \frac{m_2^t}{m_1^b} \quad (7)$$

Din figuri se observă că toate sistemele studiate prezintă abateri mari de la idealitate, care cresc odată cu creșterea temperaturii soluției.

Cele mai importante efecte se semnalează în cazul sistemului $CuSO_4$+Na_2SO_4 + H_2O, ceea ce este în concordanță cu rezultatele obținute anterior.

Dacă pentru H_1^E și S_1^E variațiile cu y_2 au loc în același sens pentru toate cele trei sisteme ternare, pentru potențialul chimic de exces abaterile în cazul sistemelor $ZnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$ sunt pozitive față de celelalte două sisteme pentru care abaterile sunt negative.

Din tabelul 1 se observă valorile pozitive foarte mari atât pentru căldurile de amestecare parțial molare, cât și pentru entropia de exces parțial molară, la toate cele trei sisteme (H_1^E are valori până la 6 000 cal/kg apă echivalent g, iar S_1^E are valori până la 21 cal/kg apă, echivalent g.K, valorile cele mai mari întâlnindu-se în sistemul $CuSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$).

Aceste valori sunt de ordinul unor mărimi de reacție și mult mai mari decât cele corespunzătoare sistemelor ternare de halogenuri alcaline [6].

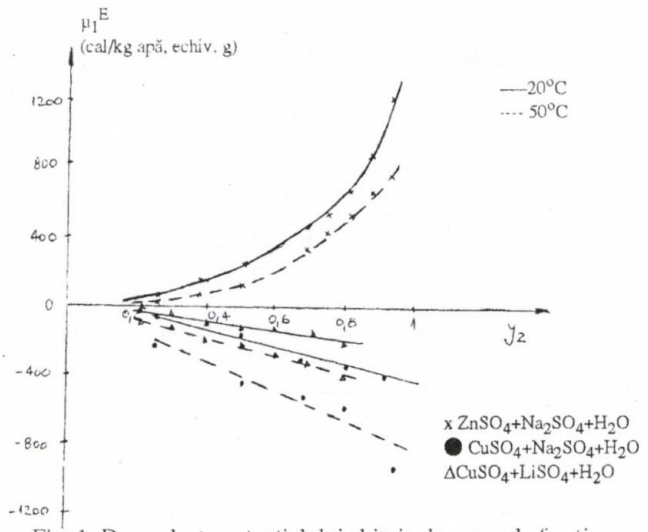


Fig. 1. Dependența potențialului chimic de exces de fracția de tărie ionică

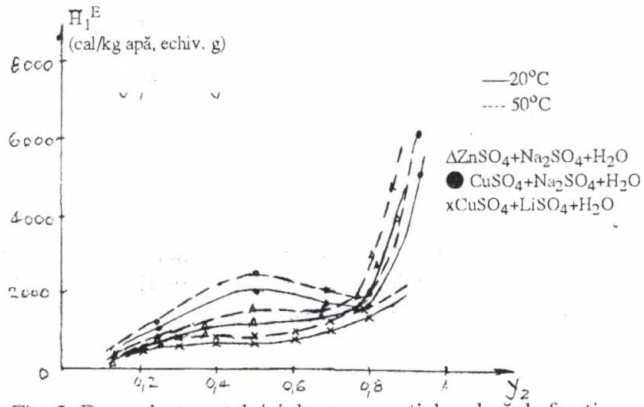


Fig. 2. Dependența entalpiei de exces parțial molară de fracția de tărie ionică

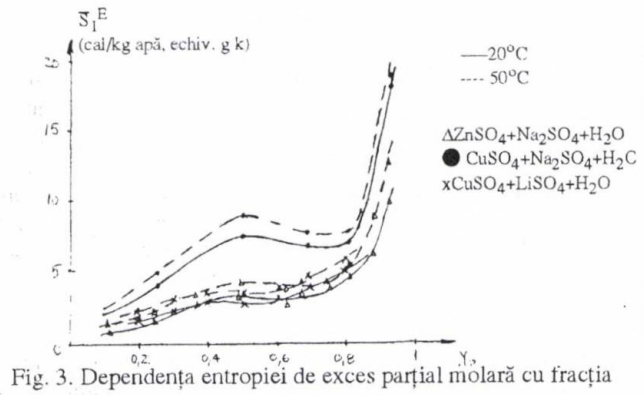


Fig. 3. Dependența entropiei de exces parțial molară cu fracția de tărie ionică

La formarea unui sistem ternar din binarele respective, mărimile de exces H_1^E și S_1^E sunt definite ca:

$$H_1^E = (\Delta^f H_1)_{complex}^t - (\Delta^f H_1)_{complex}^b \quad (8)$$

$$S_1^E = (\Delta^f S_1)_c^t - (\Delta^f S_1)_c^b \quad (9)$$

Tabelul 1

FUNCȚIILE TERMODINAMICE DE EXCES OBȚINUTE PENTRU SISTEMELE $CuSO_4 + Na_2SO_4 / Li_2SO_4 + H_2O$ ȘI $ZnSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

Nr. crt.	Temp (°C)	$CuSO_4+Na_2SO_4+H_2O$				$CuSO_4+Li_2SO_4+H_2O$				$ZnSO_4+Na_2SO_4+H_2O$			
		y_2	μ_1^E (cal/kgH_2O echivg)	H_1^E (cal/kgH_2O echivg)	S_1^E (cal/kgH_2O echivg.K)	y_2	μ_1^E (cal/kgH_2O echivg)	H_1^E (cal/kgH_2O echivg)	S_1^E (cal/kgH_2O echivg.K)	y_2	μ_1^E (cal/kgH_2O echivg)	H_1^E (cal/kgH_2O echivg)	S_1^E (cal/kgH_2O echivg.K)
1	20	0,25	- 81,5	1080,4	3,9	0,2	- 39,5	400	1,5	0,125	29,11	221,76	0,66
		0,5	- 186,3	2046,9	7,6	0,3	- 43,9	630	2,3	0,25	81,51	511,74	1,47
		0,6875	- 308,6	1705,8	6,9	0,4	- 111,8	650	2,6	0,375	157,19	904,08	2,55
		0,8120	- 360,9	1705,8	7,1	0,5	- 111,1	680	2,7	0,5	238,69	1245,25	3,43
		0,9375	- 401,7	5117,5	18,8	0,6	- 137,6	800	3,2	0,625	343,49	1125,84	2,67
						0,7	- 142,7	1000	3,9	0,6875	454,11	1535,24	3,69
						0,8	- 203,6	1320	5,2	0,75	535,61	1364,65	2,83
										0,8125	663,69	1637,59	3,32
										0,875	873,29	2729,31	6,33
										0,9375	1211,98	4145,14	10,35
2	30	0,25	- 126,4	1149,3	4,2	0,2	- 74,8	410	1,6				
		0,5	- 270,9	2189,1	8,1	0,3	- 97,5	660	2,5				
		0,6875	- 373,3	1824,2	7,3	0,4	- 102,95	700	2,65				
		0,8125	- 439,5	1824,2	7,5	0,5	- 148,7	730	2,9				
		0,9375	- 499,7	5472,7	19,7	0,6	- 139,9	860	3,3				
						0,7	- 182,6	1090	4,2				
						0,8	- 236,2	1400	5,4				
3	40	0,25	- 167,9	1226,4	4,5	0,2	- 82,1	450	1,7				
		0,5	- 342,1	2336	8,5	0,3	- 93,8	720	2,6				
		0,6875	- 460,2	1946,6	7,7	0,4	- 157,7	750	2,9				
		0,8125	- 509,8	1946,6	7,8	0,5	- 190,3	780	3,1				
		0,9375	- 586,6	5839,9	20,5	0,6	- 206,8	920	3,6				
						0,7	- 207,2	1170	4,4				
						0,8	- 224,1	1560	5,7				
4	50	0,25	- 211,8	1306	4,2	0,2	- 95,25	470	1,75	0,125	6,42	269,49	0,81
		0,5	- 436,4	2487,6	9	0,3	- 122,1	750	2,7	0,25	32,09	621,91	1,83
		0,6875	- 539,1	2073	8,1	0,4	- 199	770	3	0,375	70,59	1098,69	3,18
		0,8125	- 596,7	2073	8,2	0,5	- 253,6	780	3,2	0,5	121,94	1513,3	4,31
		0,9375	-1026,8	6219,1	19,2	0,6	- 291,25	920	3,75	0,625	250,3	1368,19	3,86
						0,7	- 315,8	1170	4,6	0,6875	327,32	1865,71	4,76
						0,8	- 410,3	1560	6,1	0,75	436,42	1658,41	3,78
										0,8125	545,53	1865,71	4,09
										0,875	654,64	3316,82	8,24
										0,9375	757,33	5037,43	13,25

Pentru că aceste mărimi de formare a asociațiilor ionice au valori foarte mari în binar, iar diferențele ternar-binar măsurate (mărimile de exces) sunt și ele mari, rezultă că formarea complecșilor în sisteme ternare decurge cu efecte de amestecare și mai mari decât cele citate pentru binarele originare.

Considerând:

$$\mu_1^E = H_1^E - TS_1^E \tag{10}$$

la sistemele cu $CuSO_4$ (I) este predominant termenul entropic (TS_1^E) rezultând, astfel, valori pozitive pentru μ_1^E.

Explicația structurală a acestei comportări poate fi următoarea: formarea combinațiilor complexe din ioni simpli este un fenomen endoterm (atât pentru sistemul binar, cât și pentru cel ternar), dar formarea combinațiilor complexe este favorizată din punct de vedere entropic ($\Delta S > 0$ atât în binar, cât și în ternar).

Davies [6] a explicat acest fenomen prin faptul că la formarea complexului sfera de hidratare a ionului simplu este parțial distrusă crescând astfel numărul gradelor de libertate.

În ceea ce privește mărimile de exces studiate rezultă că modificarea sferei de hidratare este mai puternică la sistemele cu $CuSO_4$ (I) decât la cele cu $ZnSO_4$ (I), la acestea din urmă termenul entropic (TS_1^E) și căldura de amestecare (H_1^E) sunt mai mici comparativ cu cele de la sistemele de cupru, ceea ce face ca μ_1^E să rămână negativ.

Concluzii

Valorile funcțiilor termodinamice de exces, determinate în lucrare pentru amestecuri ternare de sulfați confirmă rezultate anterioare în ceea ce privește comportarea neideală a acestor sisteme.

Abaterile mari de la idealitate se datorează procesului endoterm, favorizat din punct de vedere entropic, de formare a asociațiilor ionice din ionii simpli al căror număr de grade de libertate a crescut din cauza distrugerii parțiale a sferei de hidratare.

Bibliografie

1. STERNBERG, S. și DRĂGĂNOIU, M., Rev. Roumanie Chim., **29**, nr. 1, 1984, p. 105
2. STERNBERG, S. și DRĂGĂNOIU, M., Rev. Roumanie Chim., **30**, nr. 3, 1985, p. 205
3. DRĂGĂNOIU, M., Teză de doctorat, 1986
4. STERNBERG, S., DRĂGĂNOIU, M. și GRIGORE, L., Rev. Chim.. (București), **38**, nr. 3, 1987, p. 250
5. HARNED, H.S. și ROBINSON R.A., Multicomponent Electrolyte Solutions, Pergamon Press, Londra, 1971
6. DAVIES, C.W., Ion Association, Butterworths, Londra, 1962

Intrat în redacție: 6 III 1997

MARIA SILVIA MUCHITSCH-STĂNESCU
ANTON MUCHITSCH-STĂNESCU

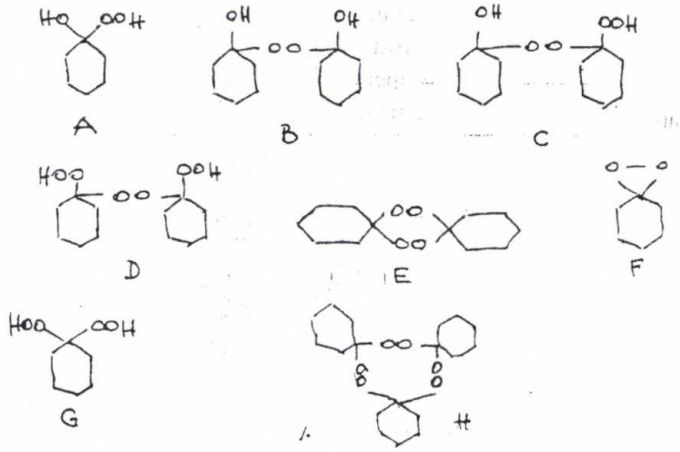
Studiu asupra unor peroxizi cetonici ciclici

C.Z.: 661.729

When cyclohexanone is allowed to react with hydrogen peroxide on different conditions, eight different peroxides are formed. Theree of them (the most practicaly important) have been separated by special procedure.
The products have been detected by thin layer chromatography and a study of their activity was donne.

Mecanismul de reacție la prepararea peroxizilor organici a fost mai puțin studiat la noi, iar obținerea peroxizilor cetonici a creat, încă din 1939, serioase controverse între cercetătorii acelei perioade. Aceste studii sunt foarte importante întrucât în România se fabrică peroxizi organici, iar aprofundarea chimismului acestor reacții poate conduce la produse noi sau adecvate diverselor scopuri.

Prin reacția ciclohexanonei cu apa oxigenată se formează în diverse condiții următorii peroxizi:

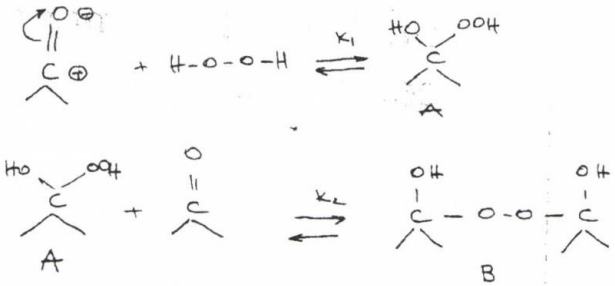


În prima treaptă a reacției dintre ciclohexanonă și apa oxigenată se produce o reacție nucleofilă a apei oxigenate la gruparea carbonil conducând la un produs instabil (A) care nu a putu fi izolat, însă se pare că toți peroxizii formați sunt în echilibru cu alfa-hidroxihidroperoxi-peroxizii simpli:

Trecerea de la compusul (A) la compusul (B) este tot o adiție nucleofilă, iar compusul (A) este în echilibru cu dihidroxiperoxidul (B). Constantele K_1 și K_2 au fost determinate prin spectroscopie în infraroșu ($K_1 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol/L, iar $K_2 = 2{,}7 \times 10^{-2}$ mol/L la 25°C).

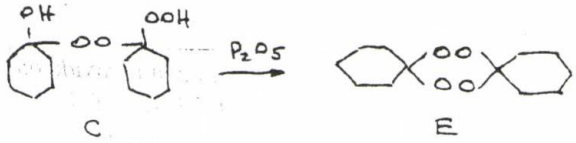
Milas [1] a presupus inițial formarea produșilor (A) și (B) apoi Criegae [2] a sugerat formarea produșilor (B) și (C) iar în continuare prin tratarea ciclohexanonei cu 2 moli de apă oxigenată s-a presupus formarea produsului (D) (care mai putea fi obținut și din compusul (B) și (C) cu un exces de apă oxigenată).

Chim. MARIA SILVIA MUCHITSCH STĂNESCU și chim. ANTON MUCHITSCH STĂNESCU, S.C. CHIMOPAR S.A.



În anul 1951 Cooper [3] a precizat că produsul (A) are același punct de topire cu produsul sugerat de Criegae (C) și că acesta formează esteri asemănători cu produsul (G).

Tot Cooper [4] a deshidratat hidroperoxizii (cu P_2O_5 și H_2SO_4) și a obținut diperoxidul (dimerul) (E) din produsul (C), conform reacției de mai jos, iar ulterior tot Cooper a obținut dimerul din produsul (A).



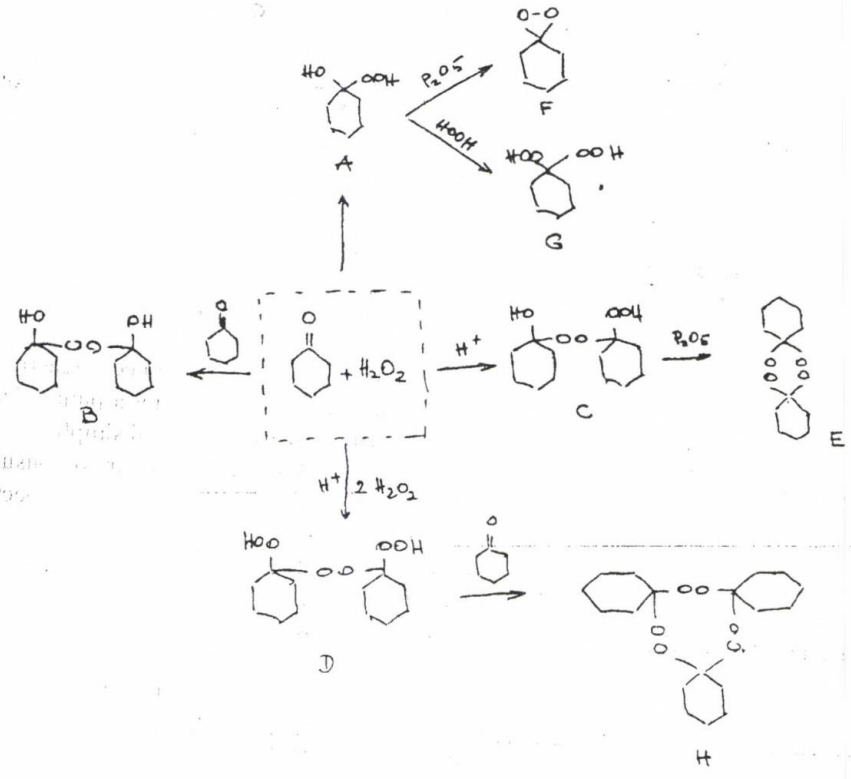
Kharasch și Sosnovsky [5] au reluat cercetările asupra acestor reacții și au ajuns la concluzia că prin tratarea ciclohexanonei cu o soluție apoasă de apă oxigenată în absența unui catalizator acid, se obține totdeauna produsul (B), iar în prezența unui acid se formează produsul (C); dacă se tratează produsul (C) cu acid percloric se obține produsul (E).

Hawkins [6], studiind reacția dintre ciclohexanonă și apa oxigenată de diferite concentrații, a constatat că, dacă nu se folosește catalizator acid, se formează produsul (B) iar dacă reacția este catalizată cu acid se formează produsul (D).

În final, s-a constatat că, în general, prin reacția de peroxidare a ciclohexanonei se obține un amestec din compușii (A-H), iar produsul, care predomină, depinde foarte mult de condițiile de reacție (raport molar, concentrație H_2O_2, temperatură, catalizator, timp de reacție).

Produsul (G) ca și produsul (A) nu au fost niciodată izolați, dar esterii produsului (G) au fost obținuți încă din 1951 formând clasa gem-dihidroperoxizilor $\{CRR_1(OOH)_2\}$.

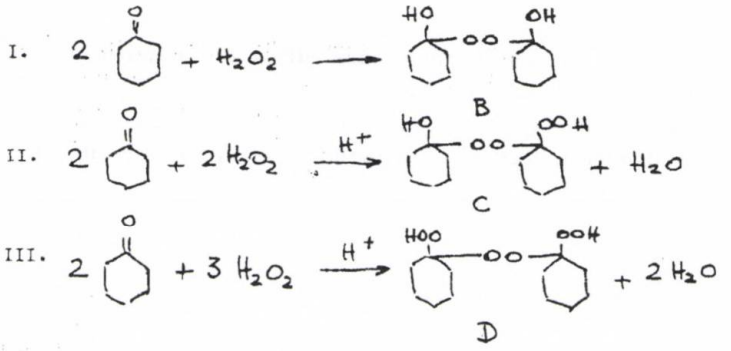
Cazurile prezentate până acum pot fi sintetizate prin schema următoare:



Partea experimentală

Studiile făcute de autori s-au axat pe separarea compușilor principali (β - C - D) urmărind caracterul acestora în scopul obținerii unor sortimente de peroxizi organici, care să asigure cerințele în diferite domenii de utilizare.

Pe baza reacțiilor:



s-a reușit separarea, în mare măsură, a produșilor (B), (C) și (D) în stare cristalină. Aceștia au fost studiați din punct de vedere al activității asupra rășinilor poliesterice nesaturate în scopul stabilirii unor caracteristici practice ale peroxizilor respectivi.

Conform reacției (I) s-a lucrat cu un raport molar de 2,01 : 1,07 (ciclohexanonă / H_2O_2 65%) la o temperatură de 25-27°C pe timpul adiției H_2O_2. Reacția a fost definitivată în timp de 120 min la o temperatură de 30°C.

În acest fel a fost obținut produsul (B) existând și produsul (C) în proporție de sub 2%.

Conform reacției (II) s-a lucrat cu un raport molar de 2,05 : 1,95 (ciclohexanonă / H_2O_2 35%) în mediu acid (acid acetic și acid sulfuric drept catalizatori) la o temperatură de adiție, a ciclohexanonei în mediul de reacție, de 40 - 42°C. Reacția a fost definitivată timp de 60 min la 40°C. În acest fel s-a obținut produsul (C) în proporție de 90% în amestec de 10% cu produsele (B) și (D).

Conform reacției (III) s-a lucrat cu un raport molar de 2,10:2,98 (ciclohexanonă / H_2O_2 65%) tot în mediul acid la o temperatură de 25°C pe timpul adiției H_2O_2. Reacția a fost definitivată la temperatura de 35°C, timp de 45 min. În acest fel s-a obținut produsul (D) în proporție de 85% și produsul (C) ca impuritate.

Acești 3 compuși (B-C) și (D) care constituie ponderea existentă în produsele comerciale ale diferitelor firme, au fost supuse unui studiu privind comportamentul acestora asupra rășinilor poliesterice nesaturate.

În scopul verificării rezultatelor conform reacțiilor I-III s-a efectuat cromatografia pe strat subțire a produșilor obținuți, utilizându-se ca eluent un amestec toluen și metanol în proporție de 20:3. Identificarea a fost făcută prin pulverizarea unei soluții alcoolice de iodură de potasiu asupra plăcii expuse. Volumul de probă aplicat pe placă a fost de 10 ul.

S-a constatat că factorii de reținere (Rf) în sistemul ales sunt:

- Compus B (dihidroxiperoxid): Rf = 0,24;
- Compus C (hidroxihidroperoxiperoxid): Rf = 0,51;
- Compus D (dihidroperoxiperoxid): Rf = 0,80.

Determinându-se punctele de topire ale componenților separați s-au constatat următoarele:

- Compus B: pt = 69-71°C;
- Compus C: pt = 77-79°C;
- Compus D: pt = 81-84°C.

Valoarea punctelor de topire se încadrează într-un domeniu de temperaturi, întrucât substanțele nu au putut fi separate integral.

Analizându-se conținutul de oxigen activ (caracteristic peroxizilor organici) ai componenților s-au constatat următoarele:

- Compus B: O_2 = 7,03% față de 6,95% teoretic;
- Compus C: O_2 = 14,20% față de 13% teoretic;
- Compus D: O_2 = 16,57% față de18,32% teoretic.

Diferențele față de "teoretic" se explică prin faptul că respectivii compuși nu au fost separați complet.

Acești compuși au fost testați din punct de vedere al activității lor cu ajutorul unei rășini poliesterice nesaturate, determinându-se timpul de gelifiere (tg) în prezența naftenatului de cobalt 1%, și s-au constatat următoarele:

tg^B = 6 min 30 s;

tg^C =10 min 15 s;

tg^D = 18 min .

Desigur că acești timpi de gelifiere depind de mai mulți factori, printre care și de rășina poliesterică utilizată. Întrucât în testele făcute s-a utilizat același tip de rășină, se poate trage concluzia că produsul B (dihidroxiperoxidul de ciclohexanonă) este cel mai activ, iar această activitate scade la produsul C iar produsul D acționează cel mai lent atunci când aceștia sunt descompuși în sistem oxidoreducător la rece.

Concluzii

Aceste studii oferă atât fabricantului cât și utilizatorului suficiente date pentru a stabili amestecul optim de peroxizi de ciclohexanonă în funcție de scopul urmărit. Astfel, dacă se dorește o gelifiere rapidă (în sistem oxidoreducător la rece) urmată de o întărire lentă fără să conducă la supraîncălzirea rășinii reticulate se va utiliza un peroxid în care să predomine compusul (B) și (C); iar dacă se dorește ca gelifierea și întărirea rășinii să fie relativ lente, atunci se va utiliza un peroxid în care predomină compusul (C) și (D). Pentru respectarea celor afirmate este absolut necesar ca rășina utilizată să aibă o compoziție și activitate constantă, în caz contrar rezultatele obținute sunt aleatorii și nu mai concordă cu scopul urmărit.

Bibliografie

1. MILAS, N.A., HARRIS, S.A. și PANOGIOTAKOS, P.C., J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1939, p. 2430
2. CRIEGAE, R. și SCHNORRENBERG, W., J. Becke Annalen, **565**, 1949, p. 7
3. COOPER, W, J. Chem. Soc., 1951, p. 1340
4. COOPER, W și DAVISON, W.H.T., J. Chem. Soc., 1952, p. 1180
5. KHARASCH, M.S. și SOSNOVSKY, G., J. Org. Chem., **23**, 1958, p. 1322
6. HAWKINS, E.G.E., J. Chem. Soc., 1955, p. 3463
7. *** Brevet SUA nr. 3.076.852

Intrat în redacție: 15.IV. 1997

NOU !

CHIMINFORM DATA EDITEAZĂ REVISTA DE SPECIALITATE

"PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE"

VASILE MEREANU

Comportarea voltametrică și dozarea Fe(III) în prezența α-nitrozo-β-naftol

C.Z.: 66.028

The voltammetric behaviour of Fe(III) in the prezence of α-nitrozo-β-naftol was studied.

The current is controlated from adsorption of complexes and their dissociation on the electrode surface.

The composition of complexes prevail in solution and the complexes participated in the electrode process have been established.

A method of iron determination in drinking water was proposed.

Există mai multe metode de dozare voltametrică a Fe(III) bazate pe adsorbția complecșilor la electrod. Autorii [1] au efectuat dozarea Fe(III) în prezența colorantului solocrom violet RS. Diferența dintre potențialul de reducere a ligandului liber și a particulelor complexe, formate în soluție, este de 0,28 V. Dependența liniară a curentului în funcție de concentrația Fe(III) în soluție se menține la concentrații mai mici de $1,8.10^{-6}$ mol/L.

Adsorbția complecșilor Fe(III) cu pirocatechina pe electrodul de mercur s-a utilizat la dozarea Fe(III) din apa de mare [2]. În soluțiile cu *p*H 6,8-7,1 maximul de reducere a complexului se înregistrează la -0,42 V. Ionii de Cu(II) și Pb(II), ce interferă dozării, se maschează cu ajutorul trilonului B, iar substanțele superficial active se distrug la iradierea soluției cu raze ultraviolete. Dependența liniară a curentului de reducere în funcție de concentrația Fe(III) se menține la valori mai mici de 5.10^{-8} mol/L.

Unda polarografică de adsorbție a complecșilor Fe(III) cu piridin-azo indicatori s-a folosit la dozarea Fe(III) în aliaje de aluminiu, precum și în unele materiale furajere [3]. Adsorbția complecșilor pe suprafața electrodului este urmată de reducerea ligandului. Ionii de Cu(II) interferă dozării Fe(III).

Scopul acestei lucrări este studierea comportării voltametrice a Fe(III) în prezența α-nitrozo-β-naftol și elaborarea metodei de dozare a urmelor de fier din apa potabilă.

Partea experimentală

Voltamogramele au fost înregistrate pe un oscilopolarograf tip PO-5122, model 03, într-o celulă cu trei electrozi, prevăzută cu manta de termostatare (t = 25 ± 0,2°C). Drept electrod indicator s-a utilizat electrodul picurător de mercur (t = 16,2 s, m = $1,146.10^{-3}$ g/s).În calitate de electrod de referință s-a folosit electrodul de calomel, iar ca electrod auxiliar - o placă de platină. *pH*-ul soluției s-a măsurat cu pH-metrul Radelkis tip OP-211/1. Soluțiile s-au dezaerat prin barbotare cu azot purificat timp de 10 min. Viteza de baleiaj a fost de 0,5 V/s, iar potențialul inițial de polarizare -0,25 V. În calitate de electrolit indiferent s-a folosit o soluție 0,05 M $NaNO_3$. Soluția standard de Fe (III), 0,001 M, s-a preparat la dizolvarea probei de fier metalic (99,999%) în amestecul de acizi HCl:HNO_3 = 3:1. Soluția de α-nitrozo-β-naftol s-a preparat din reagentul recristalizat și dizolvat în apă bidistilată la adăugarea a 2-3 picături soluție NaOH. Soluțiile tampon s-au pregătit din CH_3COOH, CH_3COONa, H_3BO_3 și NaOH de tip p.a. Toate soluțiile s-au preparat cu apă bidistilată. Distilarea apei s-a efectuat în prezența $KMnO_4$.

Dr. chim. VASILE MEREANU, Academia de Științe a Republicii Moldova, Institutul de Chimie, Chișinău

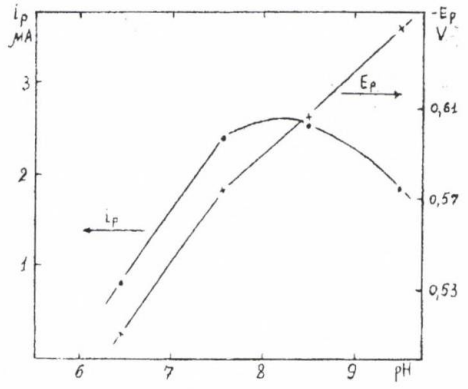


Fig. 1. Dependența curentului maxim de pic (i_p) și a potențialului de pic (E_p) a Fe(III) în prezența α-nitrozo-β-naftol de *p*H-ul soluției. Soluția de fond -0,05 M $NaNO_3$; Fe(III) - 5.10^{-6} M; α-nitrozo-β-naftol - 4.10^{-5} M; soluție tampon -0,2 M H_3BO_3. V = 0,5 V/s; $E_{inițial}$ = -0,25 V

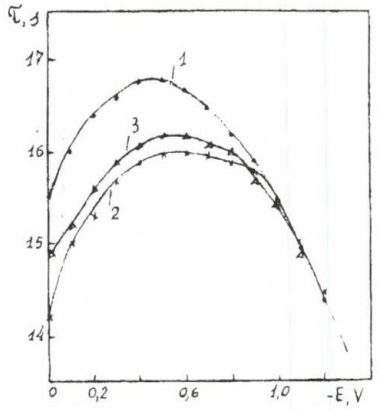


Fig. 2. Variația timpului de picurare a capilarei în funcție de potențialul electrodului în soluția: 1-0,05 M $NaNO_3$+soluție tampon 0,2 M H_3BO_3 (pH 8,0); 2-p.1+8.10^{-5} M α-nitrozo-β-naftol; 3-p.3+4.10^{-5} M Fe(III)

Rezultate și discuții

În mediu bazic (pH 9,9) α-nitrozo-β-naftol se reduce la electrodul de mercur, formând o undă cu $E_{1/2}$ = -0,33 V (ecs) [4]. În prezența ionilor de Fe(III) pe voltamogramă apare o nouă undă potențialul (E_p) și curentul (i_p) de pic depinzând de *p*H-ul soluției (fig. 1). Odată cu creșterea *p*H-ului în limitele 6-10 i_p trece prin maximum la *p*H 7,5-8,5, iar E_p se deplasează către valori negative cu 45 mV pe unitate de *p*H.

S-a studiat natura curentului de reducere a complecșilor Fe(III) cu α-nitrozo-β-naftol. Panta dreptei în coordonatele $lgi_p = f(lgV)$, a fost găsită egală cu 0,80, valoare caracteristică proceselor de electrod însoțite de adsorbția depolarizantului pe suprafața electrodului.

În figura 2 se prezintă dependența timpului de picurare a electrodului în funcție de potențial. După cum rezultă din poziția curbelor din figura 2 adsorbția ligandului liber (curba 2) este mai pronunțată în comparație cu adsorbția complexului (curba 3).

Au fost înregistrate curbele i - t la valoarea potențialului de pic -0,586 V. Panta dreptei în coordonatele lgi = f(lgt) este egală cu 0,48. Valoarea 0,48 este caracteristică proceselor cinetice de electrod limitate de viteza reacțiilor chimice din soluție sau de la suprafața electrodului, disocierea complexului, de exemplu.

S-a studiat dependența curentului de reducere a complecșilor Fe(III) cu α-nitrozo-β-naftol la electrodul staționar de mercur în funcție de temperatura soluției. Coeficientul de temperatură al curentului de pic în domeniul 40-70°C este de 3,95% la un grad. Coeficientul de temperatură al proceselor de electrod controlate de difuzie este de 1,6-1,9% la un grad. Valori mai mari ale coeficientului de temperatură sunt caracteristice proceselor cinetice. A fost calculată energia de activare experimentală a procesului de electrod în același domeniu de temperatură (fig. 3). După cum se poate observa din figura 3, în domeniul

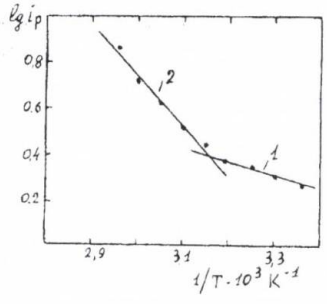


Fig. 3. Dependența curentului maxim de pic în funcție de temperatura soluției. Electrod staționar de mercur, timpul de acumulare 30 s, fără agitarea soluției (condițiile fig. 1)

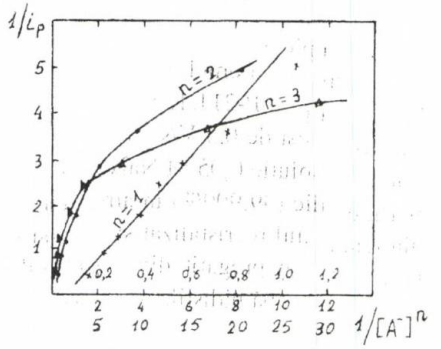


Fig. 4. Dependența curentului maxim de pic în funcție de concentrația α-nitrozo-β-naftol (condițiile fig. 1)

de temperatură 25-40°C curentul este controlat de difuzie (segmentul 1), energia de activare fiind egală cu 11,58 kJ/mol. La temperaturi mai mari de 40° curentul este limitat de procese cinetice sau de suprafață, atunci când încă nu are loc desorbția depolarizantului (segmentul 2) [5]. Energia de activare a fost găsită egală cu 35,38 kJ/mol.

În soluțiile cu *p*H mai mare de 7,5, α-nitrozo-β-naftol (HA) se află sub formă disociată (A^-). Pentru α-nitrozo-β-naftol $pK_{HA} = 7,63$ [6].

Raportul molar Fe(III): A^-, determinat din datele titrării amperometrice, s-a dovedit a fi egal cu 1:3. În soluțiile cu *p*H mai mare de 7,5 predomină particulele $[FeA_3]$.

La o concentrație constantă de fier s-a studiat dependența i_p în funcție de concentrația ligandului. Reieșind din relația:

$$1/i_p = 1/i_p max + 1/i_p max.\beta_n.[A]^n \quad [7]$$

unde β_n este constanta de stabilitate aparentă a complexului $[FeA_n]$; n - numărul de liganzi ai complexului ce se reduce la electrod, se poate determina compoziția complexului ce participă nemijlocit în procesul de electrod. A fost construit graficul în coordonatele $1/i_p = f(1/[A]^n)$ pentru n = 1,2,3 (fig. 4). Pentru particulele ce participă în procesul de electrod, dependența dată este liniară. După cum rezultă din figura 4 în procesul de electrod participă complexul $[FeA]^{2+}$, deoarece dependența liniară se manifestă la n=1. Din relația de mai sus a fost calculată și valoarea constantei de stabilitate în soluția cu $C_{HA} = 1,5.10^{-5}$ mol/L și $i_p max = 2,23.10^{-6}$ A. Pentru complexul $[FeA]^{2+}$ a fost găsită valoarea $p\beta_1 = 4,24$.

În mediul alcalin (*p*H 8,0) Fe(III) se află sub formă de hidroxocomplecși neutri $Fe(OH)_3$.

Formarea complecșilor Fe(III) cu α-nitrozo-β-naftol în soluție și reducerea lor la electrod se poate prezenta prin următoarea schemă:

$$Fe(OH)_3 + 3A^- \rightleftharpoons [FeA_3]sol + 3OH^-$$
$$[FeA_3]sol \rightleftharpoons [FeA_3]ads$$
$$[FeA_3]ads \rightleftharpoons [FeA]^{2+}ads + 2A^-ads$$
$$[FeA]^{2+}ads + H^+ + 1e \longrightarrow Fe^{2+} + HA$$

Caracterul cinetic al procesului de electrod este cauzat, probabil, de disocierea complexului de pe suprafața electrodului.

În vederea stabilirii selectivității metodei s-a studiat interferența diferiților cationi. Nu interferă dozării fierului ionii de Al(III), Bi(III), Cu(II), Co(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Zn(II) în cantități echimolare.

Dependența liniară între curentul maxim de pic și concentrația fierului în soluție se menține în domeniul $3,0.10^{-8}$-$5,0.10^{-7}$ mol/L.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele dozării fierului în soluții etalon.

Determinarea fierului (total) în apă potabilă

50 mL de apă se evaporă până la obținerea sărurilor umede. Sărurile obținute se dizolvă în 2 mL HNO_3 concentrat. Ionii de Fe(II) se oxidează în Fe(III). Soluția se diluează cu apă bidistilată într-un balonaș cu capacitate de 25 mL până la cotă. 1 mL din soluția obținută se transferă într-un balonaș cu capacitate de 25 mL și se adaugă 1 mL 5.10^{-4} mol/L α-nitrozo-β-naftol + soluție 0,2 mol/L H_3BO_3 până

Tabelul 1

DETERMINAREA FIERULUI ÎN SOLUȚII ETALON

(n=5, P=0,95)

Nr. probei	Fier , μmoli		S_r
	teoretic	practic	
1	0,12	0,08	0,25
2	0,34	0,32	0,16
3	0,50	0,48	0,10

la cotă (pH 8,0). 5 mL soluție se transferă în celula polarografică. Se barbotează azot timp de 10 min. Înregistrarea voltamogramei se efectuează în următorul regim de lucru al oscilopolarografului: viteza de balciaj a tensiunii 0,5 V/s, potențialul inițial de polarizare -0,25 V, timpul de prepolarizare 12 s. Potențialul picului de reducere a complexului este -0,586 V. Dozarea fierului se efectuează după metoda adaosurilor.

În tabelul 2 se prezintă rezultatele obținute la determinarea fierului în probe de apă potabilă.

Tabelul 2

DETERMINAREA FIERULUI ÎN PROBE DE APĂ POTABILĂ

(n = 5, P = 0,95)

Nr. probei	Fier, mg/L	S_r
1	0,42	0,12
2	0,33	0,14
3	0,57	0,09

Concluzii

S-a studiat comportarea voltametrică a Fe(III) în prezența α-nitrozo-β-naftol. Au fost evaluați parametrii cinetici și de adsorbție ai procesului de electrod.

În mediu bazic în soluție predomină particulele $[FeA_3]$, iar în procesul de electrod participă $[FeA]^{2+}$.

În baza cercetărilor efectuate se propune o metodă de dozare a fierului din apa potabilă.

Bibliografie

1. WANG, J. și MAHMOUD, J.S., Fr. A. Anal. Chem., **B323**, nr. 8, 1987, p. 789
2. Van den BERG, C.M.G. și HUANG, Z.Q., J. Electroanal. Chem., **177**, nr. 1-2, 1984, p. 269
3. GAO, J., XU, M., PAN, Z. și MENG, F., Uhani dasină sinăbao, J. Wuhau Univ. (chim.), nr. 2, 1987, p. 75
4. HEYROVSKY, J. și KUTA, J., Bazele polarografiei, Ed. Mir, M., 1965, p. 527
5. MAIRANOVSKII, S.G., STRADÂNI, J.P. și BEZUGLÂI, V.D., Polarografia în chimia organică, Ed. Chimia, L., 1975, p. 68
6. STARA, I., Extracția chelaților, Ed. Mir, M., 1966, p. 164
7. QUENTEL, F. și MADEC, C., Analyt. Chim. Acta, **230**, nr. 1, 1990, p. 83

Intrat în redacție: 2 IX 1997

RĂŞINI SINTETICE - LACURI - VOPSELE - CHITURI
ÎNTĂRITORI - CERNELURI POLIGRAFICE - DILUANŢI
POLICOLOR
Universul Culorilor
Vă oferă
RĂSINI SINTETICE:
- ALCHIDICE
- POLIESTERICE
- ACRILICE
- EPOXIDICE
PRODUSE DE ACOPERIRE PENTRU :
- INDUSTRIA LEMNULUI
- INDUSTRIA NAVALĂ
- INDUSTRIA CHIMICĂ
- CONSTRUCŢII CIVILE ŞI INDUSTRIALE
- ELECTROTEHNICĂ ŞI APARATURĂ ELECTROCASNICĂ
- AMBALAJE METALICE
- REPARAŢII AUTO
- INDUSTRIA DE AUTOVEHICULE
- REPARAŢII CASNICE
CERNELURI POLIGRAFICE:
- PENTRU TOATĂ GAMA DE SUPORTURI
- PENTRU TOATE PRODUSELE SI UTILAJELE DE IMPRIMARE
CONSULTANŢĂ TEHNICĂ GRATUITĂ
DETALII SUPLIMENTARE LA :
TEL : (01) 6305730 SAU
TEL : (01) 6305730/ 1193; 1396; 1397
S.C.POLICOLOR S.A. - ROMÂNIA - BUCURESTI - SECTOR 3
BD. THEODOR PALLADY NR.51 - TELEFON : 01- 6305730 ; FAX : 01- 3212272 / 3248328
CERTIFICAT SRAC NR. 25/1997 PENTRU SISTEM ASIGURAREA CALITĂŢII
CONFORM SR-EN-ISO 9001: 1995

vă oferă:

PRODUSE CHIMICE:

policlorură de vinil (suspensie şi granule);
oxoalcooli (octanol,n-butanol iso-butanol);
solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform);
hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi);
apă oxigenată ;
polieteri, polioli;
produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide,fungicide, erbicide şi acaricide);
produse pentru tratarea seminţelor;
ambalaje COEx pentru pesticide (0,5; 1; 5 litri).

MATERIALE DE CONSTRUCŢII:

RAMPLAST 2000 - profile pentru ferestre şi uşi din PVC
OLTPAN - panouri tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan)
PANPLAST - panouri din PVC

TÜV CERT ISO 9001 12 100 8304

OLTCHIM S.A.
Str.Uzinei nr.1; Rm.Valcea; 1000; ROMANIA
Tel: 050 /736101...5; Fax: 050 /735030; Telex: 48271; 48272

GHEORGHE SEMENESCU

Fenomene electrochimice oscilante în jurul potențialului de echilibru

C.Z.: 541.13

At the electrolyte, or at the mobile interfaces, the electronic coatings (and therefore the ionic species) are pulsating at a 50 Hz frequency, associated to the residual pulsations caused by the imperfections in the rectification of the alternating current feeding the potentiometer. A simple method for the investigation of the ion-ion, ion-dipole and dipole-dipole interactions, in the interelectrode alternative component over a continuous one, is presented. Thus, by following up the current oscillations at applying growing superpotentials around the potential in an open circuit, the adsorption-desorbtion phenomena can be studied, in an interesting manner.

Therefore, arguments are presented in favour of the electrolyte structuring in the interelectrode area, through one several solvent molecules supporting the idea of electron conduction through electrolytes solutions, based on the isolated electronic conductor principle.

Conducția electronică prin soluții de electroliți presupune o structurare adecvată a electrolitului în zona interelectrodică [1,2], în care molecula solventului joacă un rol important.

Interacțiile directe dintre ioni, cele prin intermediul unei molecule de solvent sau cele prin intermediul a două sau mai multe molecule de solvent, constituie baza structurării și conducției electronice a electroliților pe principiul conductorului electronic izolat [2]. Dovedirea acestei realități necesită, însă, argumente noi.

Structurarea ionică interelectrodică nu poate fi concepută ignorând fenomenele de adsorbție - desorbție la nivelul interfeței cu electrolitul sau la nivelul unor interfețe mobile. Acestea sunt fenomene de mare dinamism și sensibilitate, care necesită energii foarte mici (caracteristice interacțiilor ion-dipol sau dipol-dipol). Ele pot fi studiate doar prin surprinderea acțiunii lor colective [1,2], prin folosirea unor factori destructuranți de mare finețe de tipul pulsațiilor reziduale asociate redresării imperfecte a curentului alternativ și prin existența unor mijloace tehnice adecvate.

Este evident faptul că fenomenul primar de adsorbție - desorbție trebuie surprins la echilibru în jurul potențialului în circuit închis. Fenomene colective de acest gen sunt inevitabil asociate cu apariția unor curenți de încărcare, în general măsurabili [1]. Intensitatea acestor curenți trebuie să fie mai mică în cazul adsorbțiilor colective mediate de două sau mai multe molecule de apă *stabilizate dipolar* (cel mai probabil la potențialul în circuit deschis) decât în cazul celor mediate de o singură moleculă de apă *puternic polarizată* (cel mai probabil la suprapotențiale diferite de zero) [2].

Componenta alternativă utilizată în această tehnică drept un factor perturbator constant, cu efect destructurant și în același timp de reîmperechere a ionilor, mijlocește urmărirea fenomenelor de adsorbție - desorbție la nivelul interfețelor mobile. Amplitudinea curenților oscilanți va reflecta dacă vibrațiile ionilor, în zona interfețelor mobile, vor fi mediate printr-una sau mai multe molecule de apă [2].

Scopul lucrării este aducerea de noi argumente practice în susținerea ideii conducției electronice prin soluții de electroliți sau sisteme biostructurate.

Dr. ing. GHEORGHE SEMENESCU, Universitatea din Pitești

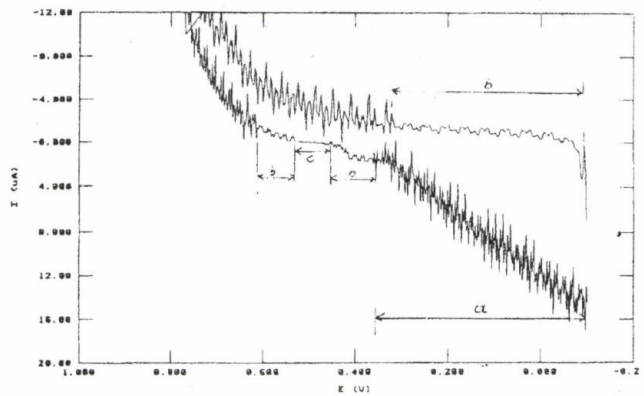


Diagrama 1

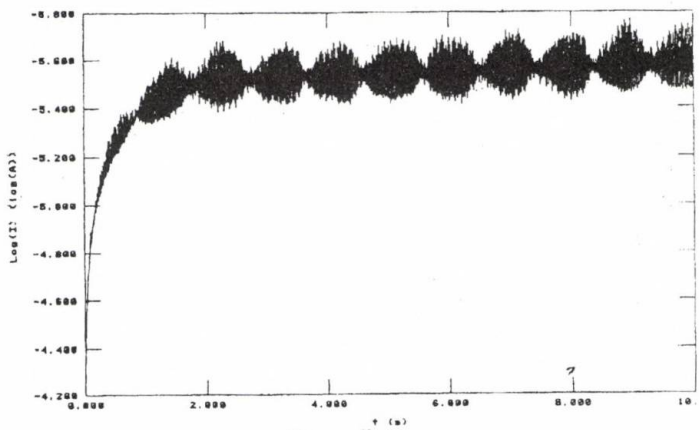


Diagrama 2

Partea experimentală

1. În regim potențiodinamic sunt înregistrate, deseori, voltamograme ciclice de tipul celei din figura 1care evidențiază curenți oscilanți cu trei amplitudini distincte [curenți mici (zona *c*), medii (zona *b*) și mari (zona *a*)] și perioade de aproximativ 30 mV.

2. În regim potențiostatic [tehnica coulometriei la potențial controlat (CPC), de exemplu], frecvența oscilațiilor în curent este de 50 Hz sau armonice ale acesteia (indiferent de material și mediu). Acest fapt, evident, trebuie pus pe seama perturbațiilor induse de frecvența curentului alternativ de alimentare a sistemului electrochimic de măsură. (Deși sistemul electrochimic PAR-model 273 A are, probabil, un sistem ultraperfecționat de redresare a curentului alternativ, se pare că această redresare nu poate fi totală. De altfel, este recomandată tehnica "Compensării IR" pentru eliminarea fenomenelor electrochimice oscilante. Scopul autorului a fost, însă, întreținerea și controlul cât mai exact al acestora). Acest "inconvenient" a fost speculat în prezența tehnică de lucru și folosit ca factor perturbator al structurii la nivelul interfeței mobile, în studierea interacției ion-dipol și dipol-dipol.

3. În tehnica CPC (la nichel, titan, oțel inox, zirconiu și aliajele sale etc. ...) fenomenele oscilante sus - menționate se mențin la scară microscopică, iar la scară macroscopică, îmbracă forma unor "trenuri de unde" (fig. 2, 3) ce-și modifică perioada de la o determinare la alta. Încercările de reproducere a acestora, la suprapotențiale constante, au fost sortite eșecului. Concluzia finală a fost că suprapotențialul constant aplicat era raportat la un potențial în circuit deschis (caracteristic interfeței mobile) variabil în timp.

Astfel de fenomene electrochimice oscilante devin incredibil de reproductibile dacă supratensiunea, în tehnica CPC, este aplicată aceluiași potențial în circuit deschis. Probabil este condiția pentru realizarea unor suprafețe echivalente în faza de startare a experimentelor. (Astfel de experimente necesită însă multă răbdare și timp de așteptare).

4. S-a constatat că, în tehnica aleasă (CPC), un timp de achiziție de 5 s și un maximum de puncte (3000) este soluția optimă. A fost posibilă astfel surprinderea aproape concomitentă, a complexității

fenomenelor la nivelul a 4 interfețe mobile, anticipate prealabil și prezentate în figura 26 (OO'-interacții directe între ioni de același tip caracteristice conducției tip α, AA' - interacții între ioni de același tip prin intermediul unei singure molecule de apă, BB' - interacții între ioni de semn contrar prin intermediul unei molecule de apă, puternic polarizate și CC' - interacții între ioni de semn contrar prin intermediul a două molecule de apă stabilizate dipolar) [1,2].

5. Se pleacă de la premiza că învelișurile electronice ale speciilor adsorbite vor pulsa cu frecvența de 50 Hz asociată pulsațiilor reziduale datorate imperfecțiunilor în redresarea curentului alternativ de alimentare a potențiostatului. Dovadă sunt oscilațiile cu frecvența de 50 Hz ale curentului înregistrat și poate armonicile de ordin superior.

Deci oscilațiile în curent (periodice sau aperiodice) ar putea fi legate de fenomene de adsorbție-desorbție colectivă a speciilor ionice solvatate din zona interelectrodică la nivelul interfeței mobile și ar putea, astfel, constitui o sursă spectaculoasă de informații privitoare la interacțiile ion-ion, ion-dipol, dipol-dipol [1,2].

Aparatură și mod de lucru

Măsurătorile au fost efectuate cu un sistem electrochimic PAR (Princeton Applied Research) compus dintr-un potențiostat - galvanostat, model 273 A, cu un sistem de achiziție IBM PS 2 și o imprimantă HP Desk Jet 520. Au fost utilizate tehnicile voltametriei ciclice și coulometriei la potențial controlat (CPC).

S-a lucrat cu o minicelulă Tacussel (50 mL) prevăzută cu un contraelectrod de Pt de 0,5 cm^2 . Ca referință s-a folosit un electrod de calomel saturat-PAR. Electrozii de lucru, cu o suprafață de 0,5 cm^2 au fost confecționați prin frezare la rece, șlefuiți, spălați și degresați după rețete standardizate.

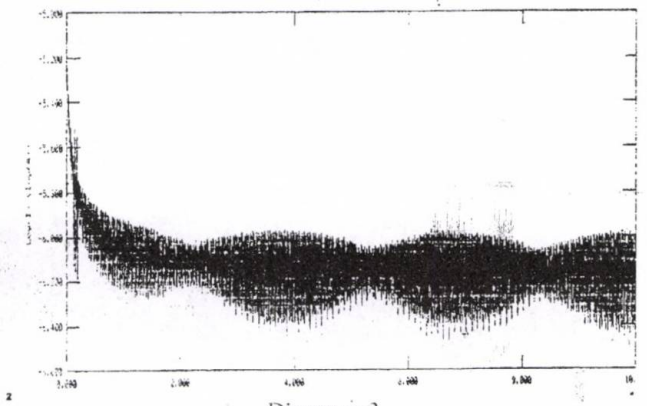


Diagrama 3

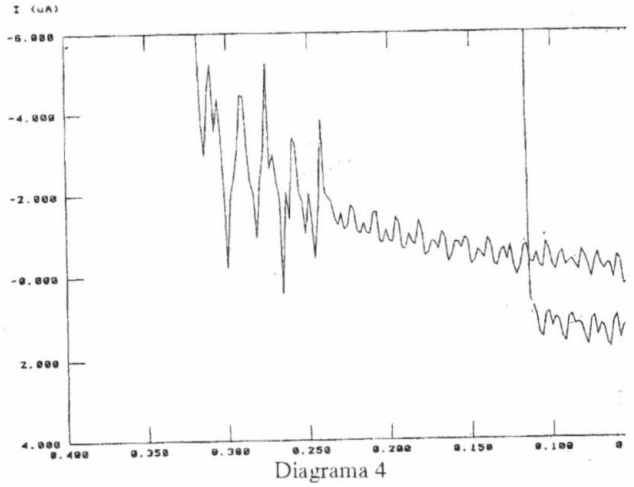


Diagrama 4

Materiale și medii de testare

Au fost testate eșantioane de nichel (Carlo Erba, lot 0085 G 100, cod 464364) în soluții 0,1 N de halogenuri alcaline (tabelul 1) și eșantioane din oțel inox W 4306 în soluții de H_2SO_4 0,1 N și NaCl 3,56%.

Testele au fost la temperatura camerei, în soluții aerate, neagitate.

Tabelul 1

SOLUȚII TEST ÎN ARANJAMENTUL EXPERIMENTAL 2

LiF	-	-	-
NaF	NaCl	NaBr	NaI
KF	KCl	KBr	KI
-	-	-	-
-	-	-	CsI

Aranjamente experimentale și rezultate comentate

1. **Voltametrie ciclică** în H_2SO_4 0,1N, pe oțel inox W 4306 la o viteză de baleiere de 2 mV/s. Rezultatul, prezentat în figura 1, evidențiază trei amplitudini distincte ale curenților din zonele *a*, *b* și *c* care vor fi corelate, într-o manieră interesantă cu fenomenele caracteristice interfețelor mobile AA', BB' și CC'' prezentate simplificat în figura 26.

Rezultate similare s-au obținut în voltamogramele trasate, pe același eșantion, în NaCl 3,56%.

2. **Coulometrie la potențial controlat**, urmărindu-se doar variația în timp a curentului. Testele au fost efectuate timp de 5 s (pe eșantioane de nichel) în soluții de halogenuri alcaline (tabelul 1), la suprapotențiale mici în jurul potențialului în circuit deschis. S-a lucrat pe mai multe halogenuri alcaline avându-se în vedere și o probabilă influență a energiei de solvatare asupra parametrilor înregistrați.

a) Teste CPC pe nichel, în KF 0,1 M (cation slab hidratat și anion puternic hidratat). Potențialul în circuit deschis s-a stabilizat la valoarea de -0,090 V, iar rezultatul testului efectuat la această valoare este prezentat în diagrama 5 cu expandarea 6.

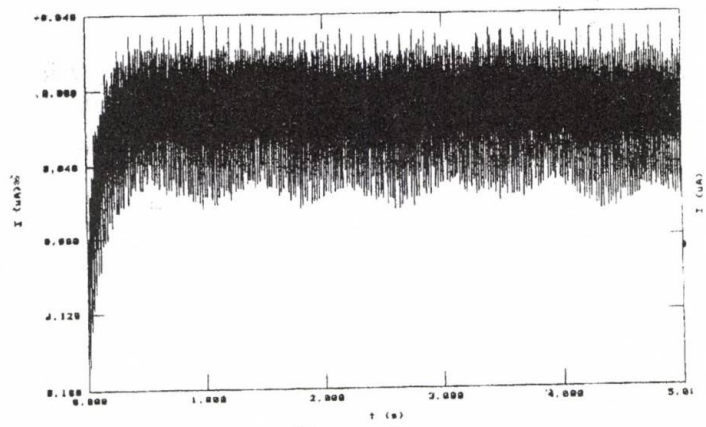


Diagrama 5

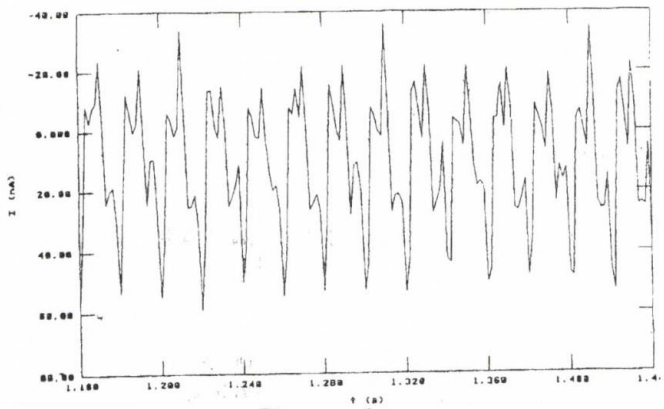


Diagrama 6

Tabelul 2

SELECȚIA REZULTATELOR SEMNIFICATIVE ÎN URMA TESTULUI CPC ÎN KF 0,1 N

η(mV)	-3	-7	-12	-25	-33	-40
Diagrama	8	10	12	14	16	18
η(mV)	+3	+7	+12	+25	+33	+40
Diagrama	9	11	13	15	17	19

La suprapotențial zero, (în lipsa fenomenelor de polarizare), apariția unor curenți oscilanți de mică amplitudine [1,2] conduce la ideea că interacția ionilor cu substratul este mediată prin două molecule de apă stabilizate dipolar (fig. 25 sau 26c) (este starea cea mai apropiată de starea naturală de echilibru, când ambii ioni sunt solvatați). Diagramele 5 și 6 evidențiază amplitudinea mică (~ 50 nA), frecvența de 50 Hz a acestora și amplitudine ușor crescută pe frecvența de 10 Hz.

În jurul valorii potențialului în circuit deschis (-0,090 V), (atinsă în mod natural pentru fiecare măsurătoare), s-au efectuat 40 teste similare la suprapotențiale crescătoare, rezultatele semnificative fiind sintetizate în tabelul 2. În tehnica folosită valoarea suprapotențialului este aplicată spontan și aceasta echivalează cu o viteză infinită de baleiere. În aceste condiții, imperfecțiunile într-o eventuală structurare a soluției interelectrodice [1,2], (în primul rând la nivelul sferelor de hidratare) vor crește proporțional cu creșterea suprapotențialului (η) aplicat (și implicit tendința de restructurare ulterioară până la atingerea echilibrului).

Orice structurare este însoțită de o creștere a rezistenței electrice și o scădere a curentului, fapt confirmat în toate diagramele menționate în tabelul 2 [1,2].

Diagrama 7, trasată la η=-3 mV, evidențiază în primele sutimi de secundă, amplitudini mari ale curentului oscilant (1600 nA), asociate cu adsorbții directe ale perechilor [1,2] cation-anion, la nivelul interfeței AA' din figura 26 (domeniul a), apoi, în următoarele 25-30 de sutimi de secundă (domeniul b) ampitudini mijlocii ale curenților oscilanți (≈ 400 nA) asociați adsorbțiilor de la interfața mobilă BB', (interacții între specii ionice de semn contrar, mediate printr-o singură moleculă de apă) și, în sfârșit, evidențiază amplitudinile de 40 nA (din diagramele 5 și 6) corespunzătoare interacțiilor ionice mediate de două molecule de apă și adsorbții la nivelul interfeței mobile CC' (domeniul c - fig. 26).

Diagrama 8 trasată la η = + 3mV (față de ε_0 = -0,09 V) se deosebește de diagrama 7 prin aceea că lipsește domeniul *a* al curenților oscilanți mari. Energia de hidratare a anionului este prea mare ca, la un suprapotențial de 3 mV, molecula de apă să fie îndepărtată din sfera de hidratare și să fie favorizată o interacție directă a anionului cu oxidul metalic la nivelul interfeței mobile AA'. De altfel, în comparație cu diagrama 7, se observă că și fenomenul de restructurare (domeniul b - fig. 26 și diagrama 7) este prea puțin reprezentat aici, el fiind caracteristic ionilor cu energii mici de hidratare (cu molecule labile de solvent) și nu celor puternic hidratați de tipul F^-.

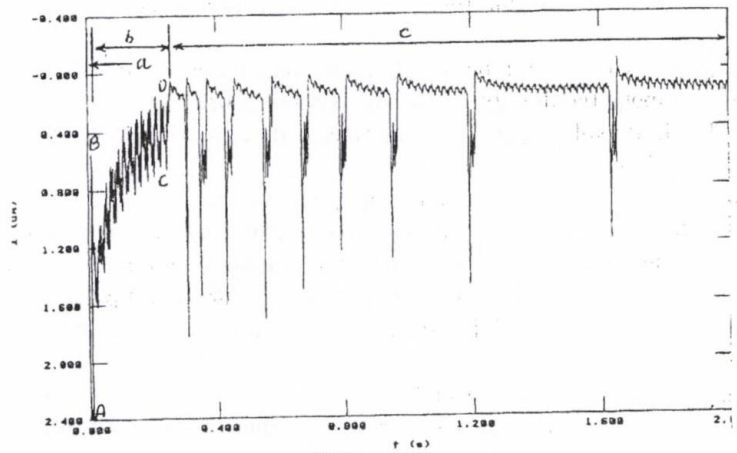


Diagrama 7

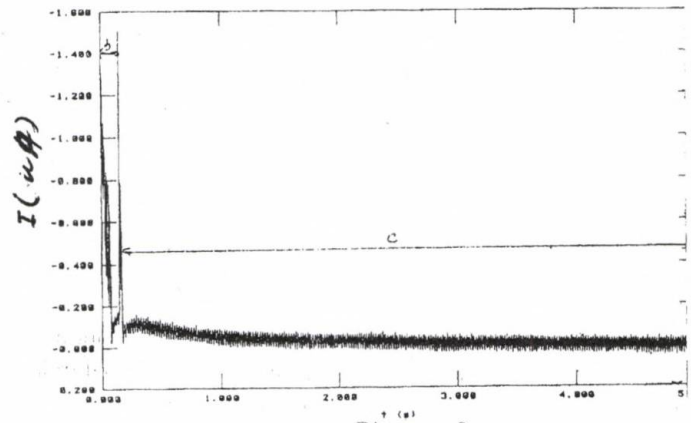


Diagrama 8

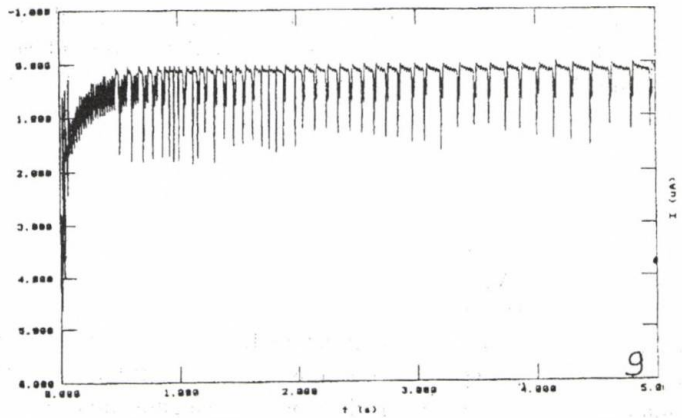


Diagrama 9

Din discuțiile pe marginea diagramelor 7 și 8 reies clar următoarele aspecte utile în interpretările ulterioare:

- Speciile ionice din zona interfeței metal-oxid / electrolit pot vibra colectiv cu frecvența de 50 Hz. Ele chiar amplifică imperfecțiunile în redresarea curentului alternativ de alimentare a potențialului, jucând rolul de redresor invers al curentului (altfel ar fi o stranie coincidență a vibrațiilor ionilor pe frecvența de 50 Hz).

- Structurarea electrolitului în câmp electric este o realitate și este declanșată consecutiv pe cel puțin patru fronturi (interfețele mobile din fig. 26) a căror extindere este în funcție de valoarea suprapotențialului aplicat.

- Adsorbția primară este realizată prin perechi ionice (anion-cation), specia prioritar activată având semnul invers semnului suprapotențialului aplicat. Aceasta poate fi directă sau mediată printr-una, două sau chiar mai multe molecule de solvent. Deci, adsorbțiile de specii anionice sunt asociate cu curenți oscilanți de încărcare anodici și invers.

- Stabilirea completă a echilibrului la nivelul interfeței mobile CC' are loc numai după o serie de restructurări la nivelul defectelor structurale din zona *b* (fig. 26), generate de aplicarea bruscă a suprapotențialului, care sunt funcție de energia de solvatare a ionilor. (Astfel de restructurări pot implica uneori și blocuri de mai multe monostraturi fapt reflectat în amplificarea de 2 până la 4 ori a curenților oscilanți-diagrama 7 (zona *c*). Este domeniul caracteristic fenomenelor de hidratare - deshidratare a ionilor.

- În condiții de echilibru, ultimul monostrat adsorbit la nivelul interfețelor mobile este identic cu cel implicat în adsorbția primară și este determinat de semnul suprapotențialului aplicat. [La η = -3 mV (diagrama 7) specia activă adsorbită direct este cationul K^+ (punctul A) la nivelul interfeței mobile AA' (fig. 26)]. Specia anionică complementară adsorbită corespunzător curentului anodic de încărcare din punctul B, reprezintă primul monostrat în al doilea front BB' de adsorbții ionice mediate de o moleculă de apă.

Același lucru pentru interfața CC' (fig. 26) cu corespondentul său în punctele C și D ale diagramei 7. Situația este inversă în cazul polarizării anodice.

- Persistența în timp a fenomenelor de restructurare (zonele *b* și *c* din diagrama 7), extinderea lor în timp cu creșterea suprapotențialului sugerează conformația spațială a zonei interelectrodice structurate și dinamismul acesteia. Este motivul pentru care, funcție de valoarea η, timpul de achiziție de 5 s poate surprinde mai multe fronturi ale celor patru interfețe mobile (trei dintre ele în diagrama 7 sau numai primul front în diagramele 5, 6).

- Domeniile a, b și c) din diagrama 7 au aceeași semnificație cu domeniile *a, b* și *c* din diagrama 1, trasată în regim potențiodinamic (deci informații la nivelul interfeței mobile [1,2]), iar oscilațiile periodice ale curentului din diagrama 1 sunt determinate de schimbări de selectivitate la nivelul interfeței OO' (domeniul *o*) [3-6].

Întreg complexul de fenomene este reprodus și în cazul creșterii suprapotențialului la -5 și respectiv +5 mV. Astfel la η = -5 mV, domeniile *a, b* sunt ușor extinse în detrimentul domeniului c, iar fenomenul de restructurare în zonele *b* și *c* este mult amplificat.

La η = +5 mV, se extinde domeniul *b* în detrimentul lui *c*. Fenomenele de restructurare nu suferă amplificări și deci suprapotențialul nu este suficient de mare pentru energia de hidratare a F^- și a permite adsorbția directă a acestuia pe substratul oxidic. Acest lucru este însă posibil la un η = +7 mV (diagrama 10) marcat prin creșterea mare a curentului inițial când își fac apariția și fenomenele de restructurare caracteristice zonei b. La un η = -7 mV domeniile *a* și *b* se extind în detrimentul domeniului *c*. Domeniile b și c sunt puternic dominate de fenomene de restructurare (diagrama 9).

Evoluția fenomenelor este aceeași la suprapotențiale de + 9 mV, + 11 mV, + 12 mV.

Pentru η = -12 mV acest lucru este reflectat în diagrama 11, iar pentru η = +12 mV, în diagrama 12.

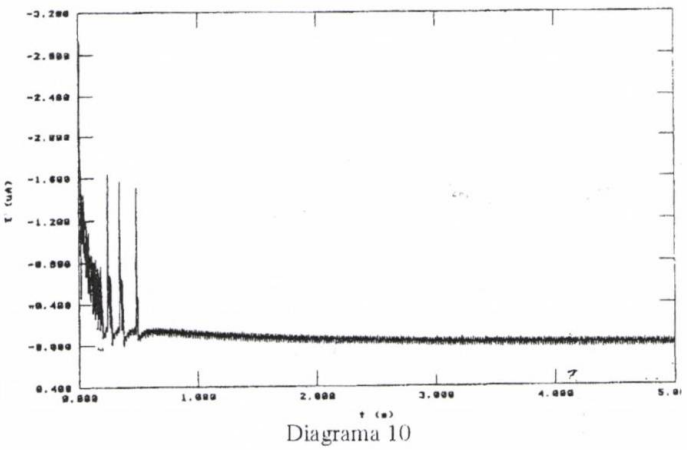


Diagrama 10

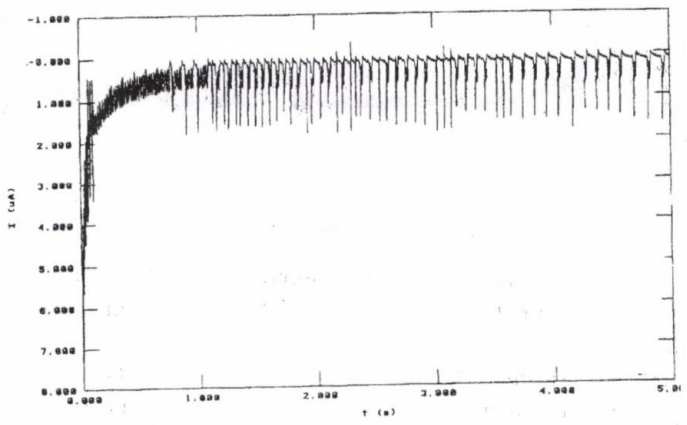


Diagrama 11

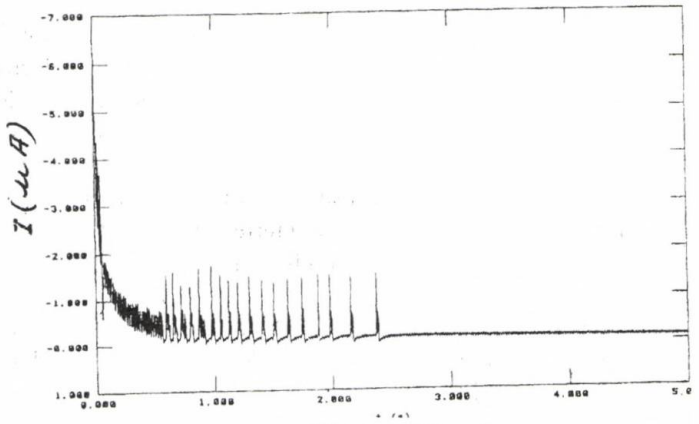


Diagrama 12

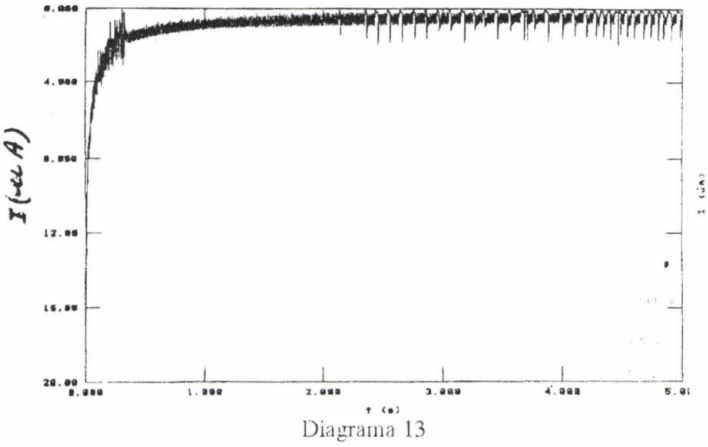


Diagrama 13

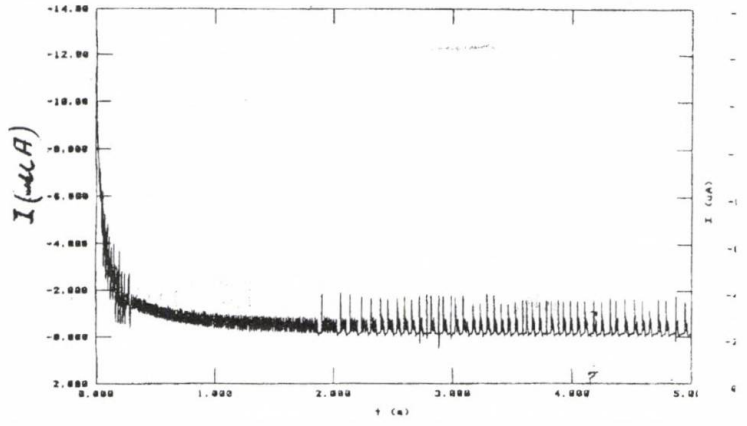


Diagrama 14

Activitatea deosebită a F^- adsorbit direct se observă bine în diagrama 12 prin creșterea curenților anodici de încărcare în zona *a* sau *o*, figura 26 (până la - 7000 nA). Fenomenele de restructurare din zona *b* sunt diminuate în primele 2 s.

Cât privește evoluția speciilor K^+ în zona catodică, domeniile *a* și *b* sunt mult extinse iar fenomenele de restructurare din domeniile *b* și *c* sunt greu de surprins în cele 5 s (diagrama 11).

Cu consecvență, evoluția fenomenelor este aceeași la suprapotențiale de $\mp$ 17, $\mp$ 19 mV. Pentru η=-25 mV rezultatul este prezentat în diagrama 13, iar pentru $\eta = +25$ mV în diagrama 14.

În ambele situații, domeniile adsorbțiilor directe *o* și *a* sunt mult extinse, domeniul *b* domină intervalul de 5 s,

fenomenele de structurare din domeniile *b*, *c* sunt în lichidare în cazul K^+ și domină partea a doua a intervalului, în cazul *F*.

La η = -3 3 mV, în cele 5 s sunt surprinse doar fenomenele din frontul AA' (domeniul *b* - fig. 26). Straturi alternative de cationi și anioni se absorb consecutiv la nivelul lui AA'. Curentul catodic inițial mare este datorat desorbției complexului anionic structurat din zona *o*, în punctul A (fig. 26) și adsorbției de contact a cationilor C pe suprafață [3,4]. De remarcat simetria curenților de încărcare în zona *a* în diagrama 15.

Exact același lucru s-a întâmplat la η = +33 mV cu anionul *F*. Se mai observă ușoare restructurări în ultimele fracțiuni ale secundei a cincea (la nivelul zonei *b*) care însă dispar definitiv la η = +34 mV. Zona *b* din figura 26, este singura ce reflectă interacții ionice mediate de o singură moleculă de apă, deci care ar trebui să evidențieze actul primar de deshidratare a ionilor. În ciuda faptului că la suprapotențiale mici au fost evidențiate diferențe majore între energiile de deshidratare ale K^+ și *F*, la η = + 33 mV, aceste diferențe sunt aproape total estompate în colimatorul celor 5 s, timp de achiziție.

Deci, după depășirea pragului energetic la deshidratarea *F*, structurarea în zona b devine rapidă și fermă , fără a mai necesita un timp de restructurare mare ca în cazul K^+. La η = + 36 mV, domeniul a este extins către dreapta (în detrimentul domeniului *b*), iar la η = +40 mV, pe fondul curenților mari (caracteristici domeniului *a*) și într-un caz și în celălalt își face apariția prima buclă a trenului de unde de tipul celei prezentate în figura 2 și 3 (diagramele 17 pentru η = -40 mV și 18 pentru η = + 40 mV). Aceasta coincide cu o a doua inversie de selectivitate a suprafeței, prin adsorbția de contact, a stratului de contraioni (plasat în retragere la adsorbția ireveribilă a primului strat de ioni) la nivelul interfeței OO'. Aceasta este realizată, de fiecare dată, împotriva câmpului, pentru asigurarea electroneutralității substratului.

Adsorbții directe de straturi alternative (anioni și cationi) la nivelul interfeței mobile OO', determină tot atâtea schimbări calitative la acest nivel (inversii de selectivitate). Ele se soldează cu schimbarea calitativă a naturii suprafeței, cu modificări ale potențialului cărora potențiostatul, prin menirea sa, le va face față cu ușurință [3-5].

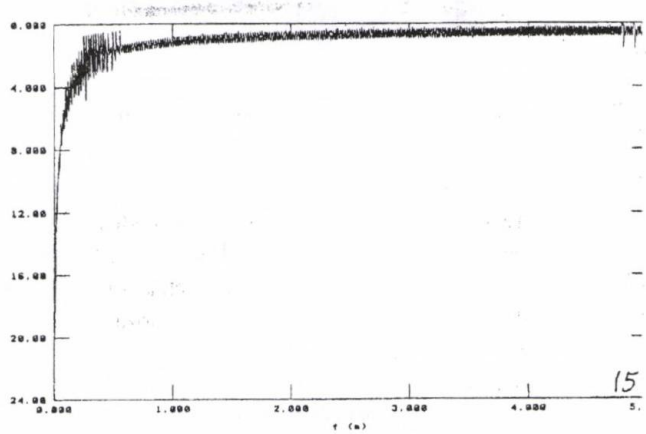


Diagrama 15

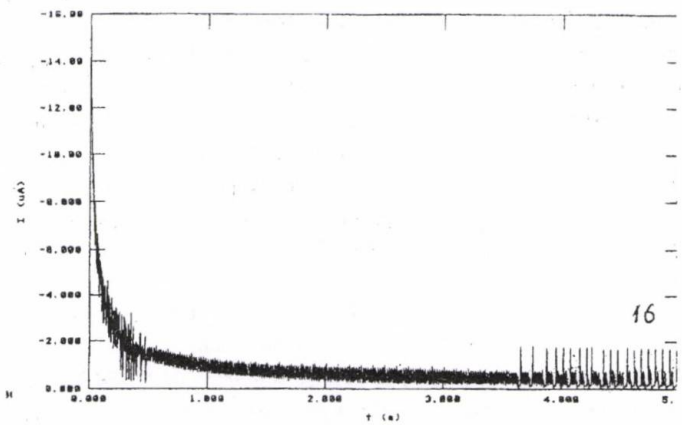


Diagrama 16

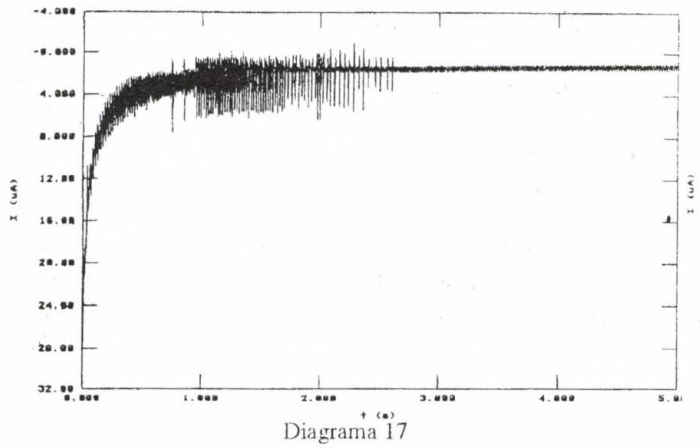


Diagrama 17

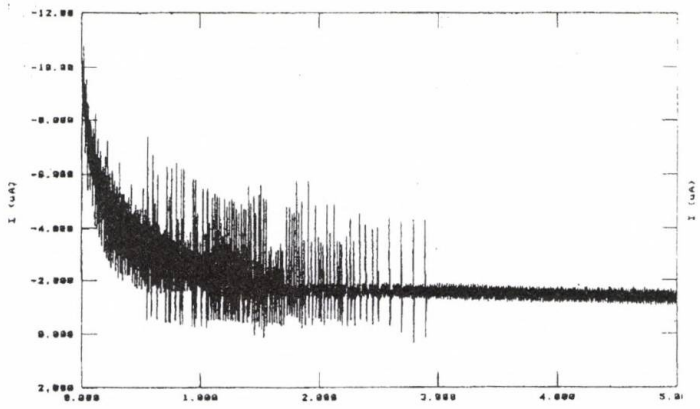


Diagrama 18

Eforturile sale, concretizate prin ușoare infuzii de curenți anodici sau catodici (pentru menținerea constantă a suprapotențialului) sunt evidențiate în buclele trenului de unde din figura 2 și 3. De remarcat, efectul cooperant al speciilor anionice și cationice în zona *o* (fig. 26), care concură de fapt la ruperea legăturii M-O. Acesta este mecanismul intim de dizolvare a oxidului în zona activă a diagramei de polarizare [3] și acesta este mecanismul de amorsare a ciupiturilor în voltamograma trasată în mediu clorurat pe un oțel inox (fig. 4) [3], rezistența la rupere a legăturii M-O fiind dependentă de valoarea suprapotențialului η.

- Este ușor de anticipat că, în cazul unor suprapotențiale pozitive mari etapa următoare este desorbția la nivelul interfeței metal-oxid / electrolit, a întregului complex cationic din zona o care se retrage într-o poziție de așteptare [1-3]. Are loc protecția metalului prin adsorbția ireversibilă a complexului anionic din zona *o*-protecția anodică [3]. Aceasta se întâmplă în zona potențialului de pasivare al voltamogramei ciclice [3]. Suprafața activă la nivelul interfeței mobile se pliază, trece de fapt dintr-una plană într-una sub formă de "perie" [2].

Neechivalența centrilor activi superficiali, (din cauza heterogenității suprafeței) face ca acest fenomen de desorbție colectivă să nu fie caracterizat printr-un singur prag de potențial. Modificările de potențial la nivelul schimbărilor de selectivitate ale interfeței sunt însă majore în acest caz (mai ales în cazul aranjamentului ionic asociat conducției tip α [2]), infuziile de curenți impuse potențiostatului sunt mari și domeniul de prepasivare (dar și de pasivare) este deseori locul de apariție a unor interesante fenomene oscilante în curent [3]. Perioade de 6-7 mV și respectiv $\approx 30 \approx 4x7$ mV a acestora trebuie să fie strâns legate de energia de solvatare a ionilor. De altfel, fenomenele electrochimice oscilante din domeniul pasiv au fost discutate [1] și, de asemenea, mecanismul inversiilor de curent la trecerea din transpasiv în pasiv [1], cu sediul la nivelul MM'.

- Asemănător pot fi interpretate fenomenele în cazul suprapotențialelor negative mari.

b) Teste CPC în KI, 0,1 M (anion slab hidratat și cation slab hidratat).

Au fost reluate testele de la experimentul a) la aceiași parametri de lucru. Se constată diferențe clare în înregistrările făcute, datorate înlocuirii anionului F^- și I^-. Se suspectează deseori efecte sinergetice ale ionilor pereche și "Principiul lui Miscenko" este clar evidențiat în timpul structurărilor în câmp [7].

Edificatoare sunt înregistrările CPC la $\eta = \mp 12$ mV raportate la $\varepsilon_o = -0{,}09$ V.

Diagrama 19 este înregistrată la η = -12 mV (în comparație cu diagrama 11) iar diagrama 20 la η = 12 mV (comparativ cu 12).

c) Teste CPC în LiF 0,1 M (anion și cation puternic hidratați) executate comparativ cu CsI (ioni slab hidratați) raportat la ε_0 = -0,10 V, la 30 suprapotențiale în jurul lui ε^o.

Diagramele 21 (η = -5 mV) și 22 (η = +5 mV) sau 23 (η = -20 mV) și 24 (η = +20 mV) sunt sugestive pentru cazul LiF.

Față de toate înregistrările prezentate, este interesant de observat în diagramele 18 și 24 simetria curenților anodici și catodici, ce denotă efecte paritare pentru ioni opuși ca semn în cazul partenerilor puternic hidratați, indiferent de semnul și valoarea suprapotențialului. Se evidențiază legătura strânsă între cei doi ioni parteneri în soluții apoase.

Rezultate și discuții

În funcție de starea suprafeței (natura, grosimea și conductibilitatea stratului de oxid) și valoarea suprapotențialului aplicat, structurarea electrolitului în zona interelectrodică poate opta pentru una din variantele α și β de conducție [2]. Tatonările în jurul potențialului în circuit deschis, sunt automat plasate în domeniul structurărilor pe varianta β de conducție [2].

Sunt aduse argumente experimentale ce pledează pentru formarea unor interfețe mobile în zona interelectrodică (fig. 25 și 26).

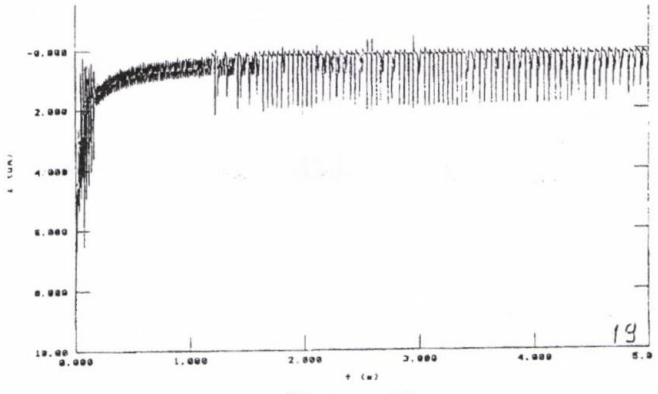


Diagrama 19

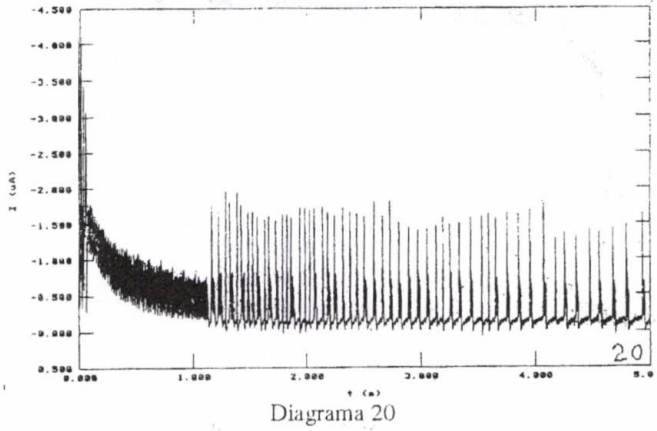


Diagrama 20

1. Se propune un model dinamic simplificat pentru interfața cu electrolitul, în câmp electric.

Se discută la început, fenomenele caracteristice zonei anodice, cele aferente zonei catodice subînțelegându-se.

- Într-un circuit închis, interfața metal - oxid / electrolit (NN') este simplificat prezentată în figura 25.

Interacțiile ionice cu substratul oxidic sunt intermediate prin două molecule de apă stabilizate dipolar [2] (fig. 26 și 25 zona c). Curenții oscilanți, corespunzători adsorbțiilor-desorbțiilor colective [1-3] de specii anionice și cationice la nivelul interfeței mobile CC' sunt mici (≈50 mA). (Astfel de fenomene sunt caracteristice și domeniului *c* al diagramei de polarizare din figura 1). Fenomenul de structurare în această manieră (domeniul *c*) se derulează atâta timp cât câmpul creat la nivelul NN' (fig. 25) (interfața oxid/electrolit) nu este suficient de puternic pentru eliminarea unei molecule de solvent și favorizarea interacțiilor între specii ionice de semn contrar, mediate printr-o singură moleculă de apă.

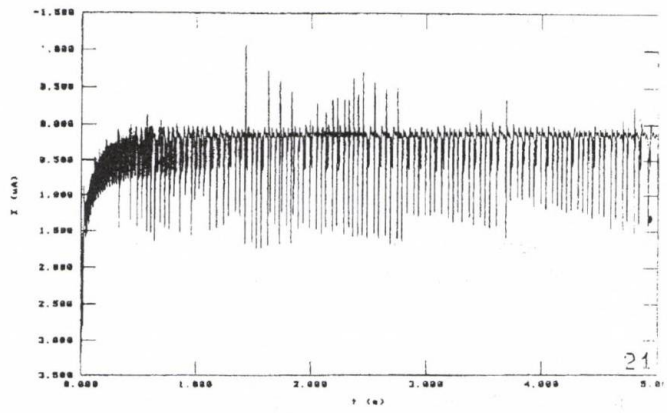


Diagrama 21

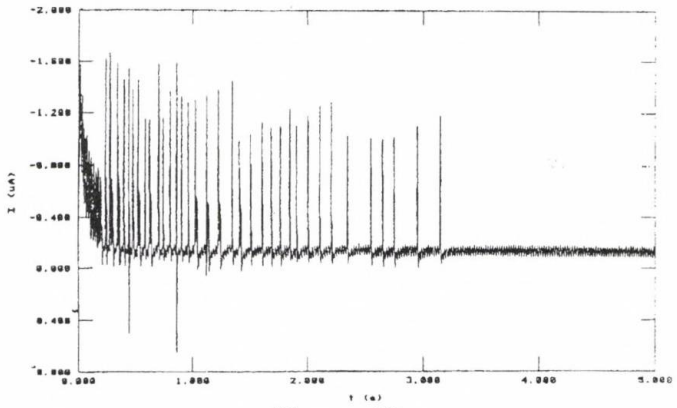


Diagrama 22

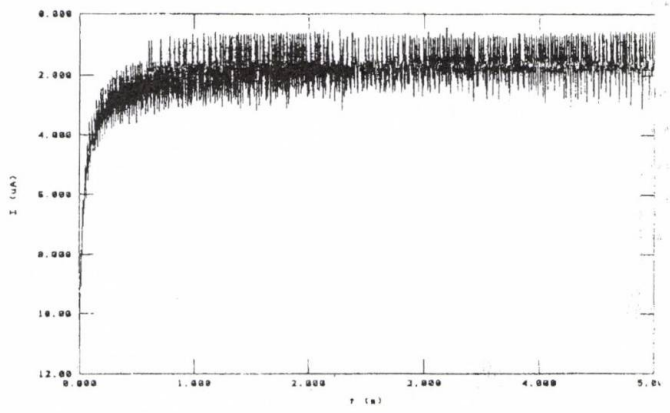


Diagrama 23

- Acest lucru se realizează însă prin creşterea uşoară a lui η şi este concretizat prin creşterea curenţilor oscilanţi ≈ 400 nA (adsorbţii-desorbţii alternative de specii ionice de semn contrar la nivelul BB', figura 26). Fenomenul este caracteristic şi domeniului *b* al diagramei de polarizare din figura 1. De remarcat, în privinţa rezistenţei electrice, că $R_b < R_c$ (fig. 26).

- Structurarea în câmp, în acest mod, continuă în zona b (fig. 26) până când η atinge valoarea prag necesară interacţiilor, între ioni de acelaşi fel, mediate de o moleculă de apă, la nivelul interfeţei NN' (fig. 25) sau domeniului *a* - figura 26. Are loc o creştere a amplitudinii curenţilor oscilanţi la ≈ 1600 nA. Aceleaşi fenomene sunt asociate domeniului *a* al diagramei de polarizare din figura 1. Acum $R_a < R_b < R_c$.

-Structurarea continuă în zona *a* până când η atinge o valoare de prag necesară reorganizării la nivelul NN' (fig. 25) sau OO' (fig. 26) conform aranjamentului structural favorabil conducţiei de tip (α) zona *a* (fig. 26] [2]. În acest caz rezistenţa R_o devine comparabilă cu rezistenţa stratului de oxid

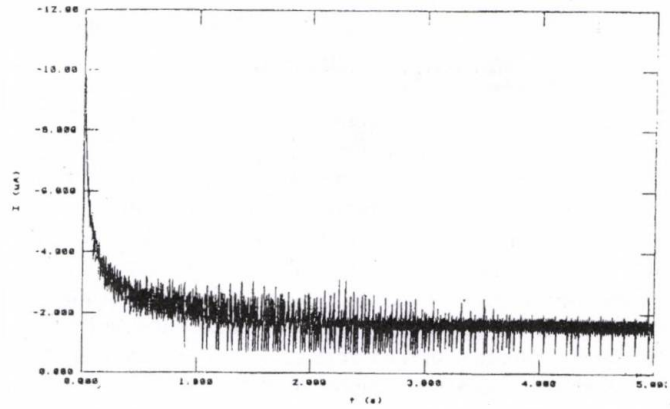


Diagrama 24

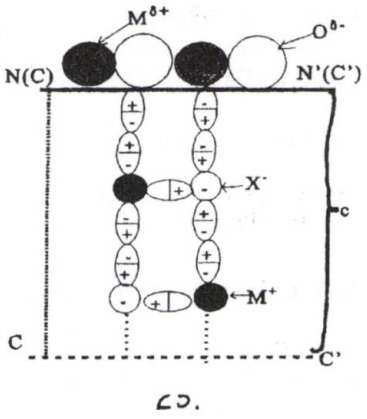


Fig. 25. Interacții ion-substrat oxidic prin intermediul a două molecule de apă stabilizate dipolar

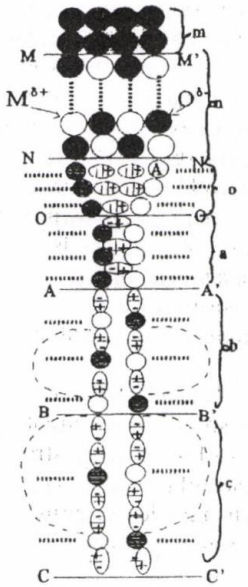


Fig. 26. Model dinamic simplificat pentru interfața mobilă, la suprapotențial crescut

R_n și $R_n \approx R_o < R_a < R_b < R_c$. Faza *o* se manifestă ca o prelungire a substratului electronic conductor, caracteristic fazelor *m* și *n* (fig. 26) pentru toate fenomenele electrochimice de la nivelul interfețelor mobile AA', BB' și CC'. (Pentru un eșantion proaspăt șlefuit, rezistența oxidului este mult diminuată. $R_m \approx R_n \approx R_o$ și interfața OO' avansează rapid în electrolit pe varianta de structurare de conducție tip α [2]).

La η = 30 mV, la nivelul NN' (fig. 25) sau OO' (fig. 26) (de fapt interfața oxid/electrolit) se produc primele adsorbții succesive de specii ionice opuse ca semn, soldate cu modificări periodice de selectivitate [6]. Acestea sunt asociate cu strangulările curenților oscilanți impuse de infuziile de curent ale potențiostatului (pentru menținerea valorii prescrise a potențialului) (buclele "trenului de unde" din figura 2 și 3).

Adsorbția totală a primei perechi ionice din zona *a* (la nivelul OO') este rezultatul unor echilibre de adsorbție-desorbție concretizate în apariția unor curenți oscilanți simetrici (zona *a* din diagramele tabelului 2 - înaintea formării primei bucle a "trenului de unde").

Ulterior, fenomenele de adsorbție-desorbție la nivelul zonei a sunt dictate de semnul lui η.

Astfel, la η catodic, adsorbția-desorbția unui strat anionic, (la nivelul interfeței mobile AA') poate conduce la adsorbția-desorbția a 2-3 monostraturi cationice (vezi oscilațiile asimetrice ale curenților oscilanți la următoarele bucle ale "trenului de unde").

- În sfârșit, la suprapotențiale și mai mari, la nivelul interfeței cu substratul oxidic NN' (fig. 25 și 26) pe măsura consolidării domeniului *o* se formează structuri caracteristice cu efect cooperant al speciilor ionice de semn contrar, în scindarea legăturii MO (Este situația din domeniul activ al diagramelor de polarizare [3]). La o valoare prag a lui +η, interacția complexului cationic din zona *o* cu substratul slăbește

brusc (la nivelul primului monostrat cationic C). Are loc adsorbția ireversibilă a întregului complex anionic din zona *o* prin intermediul primului monostrat anionic A (fig. 26) și suprafața activă (inițial plană) devine o suprafață "pliată" (mai exact sub formă de "perie"). Este momentul care marchează intrarea în domeniul pasiv al diagramei de polarizare [3]. Domeniul *o* se confundă cu substratul electronic conductor și din acest moment toate fenomenele asociate variației de curent sunt percepute exclusiv de la nivelul interfeței OO' către interiorul soluției (domeniile *a, b* și *c*) [2].

- Aplicarea unui suprapotențial și mai mare (corespunzător domeniului transpasiv al unei diagrame de polarizare conduce, pe de o parte, la interacții laterale puternice între structurile anionice rămase active în zona *o* soldate cu distrugerea tip "intermolecular" a stratului oxidic [3] iar pe de altă parte (ca o reacție a sistemului la stimulul crescut - Chatelier) începe procesul de electroliză, cu degajare de O_2 la anod. Aranjamentul favorabil al speciilor anionice în zona *o* face ca formarea și apoi recombinarea speciilor radicalice (cu degajarea de O_2) să nu fie exclusiv legate de suprafața substratului oxidic NN'.

Prin urmare, la o valoare crescătoare a lui η interfața inițială metal - oxid / electrolit (NN' la ε^0 - fig. 25) avansează în soluție pe fondul unor reorganizări structurale în zona mediană în care solventul joacă un rol decisiv. Interfețele CC', BB', AA', OO', NN', MM' delimitează structuri bine definite, caracterizate prin schimbări nete ale rezistenței electrice care apar în ordinea *c, b, a, o* pe măsura creșterii lui η. Ele constituie, de fapt, o succesiune firească a fazelor *m* (metalică) și *n* (oxidică) (fig. 26) la limitele MM' și NN' - caracteristice metalului oxidat.

2. Unui electrod polarizat îi este asociat întreg ansamblul multifazic din figura 26. Apariția fiecărui domeniu (*c,b,a,o*) este strâns legată de energia de hidratare a ionilor, structurările fiind necondiționat legate de eliminarea moleculei de apă din sfera de hidratare. Energia necesară pentru aceasta ar trebui să fie aceeași pentru o specie ionică dată. O analiză atentă a curenților oscilanți obținuți în regim potențiodinamic (fig. 1 și 26) [1-3] sugerează că pentru adsorbția unui monostrat ionic este necesar un η = 3-4 mV. Astfel, la nivelul interfeței AA' (fig. 26), conform diagramelor din figurile 1 și 4, procesul de adsorbție al unei perechi ionice ar presupune următoarele etape (fig. 27):

1) deshidratarea și adsorbția colectivă a unui monostrat anionic peste substratul cationic precedent (curent de încărcare anodic);

2) desorbția ușoară a substratului cationic precedent adsorbit și resolvatarea acestuia;

3) readsorbția și reintegrarea în structura inițială a substratului cationic și concomitent a stratului anionic;

4), 5) deshidratarea colectivă a speciilor cationice din zona adiacentă și adsorbția acestora pe stratul cationic proaspăt format (curent catodic de încărcare);

6) desorbția ușoară a stratului anionic adsorbit cu resolvatarea lui;

7) readsorbția acestuia concomitent cu etapa de integrare în structura o a ultimului substrat cationic;

8) reluarea ciclului prin adsorbția unui nou strat anionic.

Revenirea periodică din B în K (sau din A în I) se face după opt etape ce implică energii de deshidratare (echivalent cu 8x3 (4) ≈ 24 (32) mV) și adsorbții alternative cu schimbări de selectivitate a suprafeței la nivelul AA' (buclele "trenului de unde"). De fapt, astfel de fenomene se desfășoară la nivelul fiecăreia din interfețele asociate figurii 26 (vezi oscilațiile periodice în curent, caracteristice domeniilor *a, b, c* ale diagramei de polarizare din figura 1).

De menționat că trebuie bine corelată viteza de baleiere a lui η cu fenomenele de difuzie asociate, pentru surprinderea unor astfel de oscilații în curent. Edificatoare însă, sunt oscilațiile în curenți obținuți în pasiv, la baleierea inversă, ca urmare a destructurărilor alternative de straturi anionice și cationice [1].

3. În regim potențiostatic (CPC, de exemplu), forma oscilațiilor în curent, pe frecvența de 50 Hz este asemănătoare (comparație între figurile 6 și 27). Este vorba de vibrația speciilor ionice deja structurate pe frecvența pulsațiilor reziduale de 50 Hz (în zona interfețelor mobile, rolul componentei alternative, cu efect destructurant, este cel mai bine evidențiat). Dacă *l* (fig. 28) este distanța limită de electrod la care câmpul asociat suprapotențialului aplicat (componenta continuă) își manifestă efectul structurat (interfața mobilă), dacă $\Delta 1$ este zona afectată de componenta alternativă atunci există o zonă $\Delta 1'$ (aproximativ 5 monostraturi în acest caz) - rezultantă a compunerii celor două componente (alternativă și continuă) supusă ciclic unui proces de structurare - destructurare.

Adsorbția primară a anionului sau cationului (la acest nivel) este percepută ceva mai intens decât următoarele, la polarizarea anodică respectiv catodică (efectul compensator al împerecherilor fiind evident). Este motivul accentuării ușoare a curenților de încărcare pe frecvența de 10 Hz (fig. 5 și 6).

De altfel, frecvența maximă a armonicelor superioare nu a depășit niciodată valoarea 2x5x50 = 500 Hz. Din diagrama 6 se observă că etapele principale în ciclul curenților oscilanți sunt aceleași cu cele din figura 27.

Deosebirea este că acești curenți de încărcare sunt determinați de vibrațiile norilor electronici (probabil la nivelul unei perechi ionice) în zona interfeței mobile pe frecvența de 50 Hz.

4. În general, nu poate fi făcută diferența între curenții de încărcare asociați adsorbțiilor ionice în

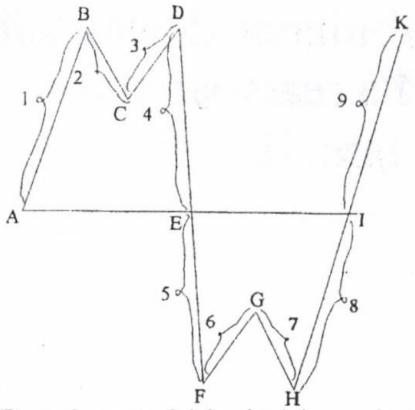


Fig. 27. Etape ale procesului de adsorbție a unei perechi ionice la nivelul interfeței mobile (corespunzător diagramei din figura 6)

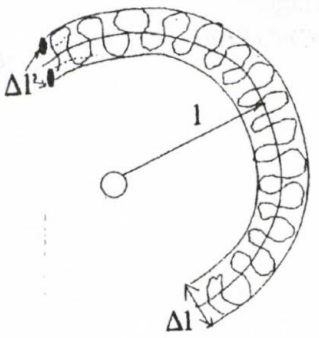


Fig. 28. Efectul destructurant al componentei alternative cu rol important în apariția amplitudinilor ușor crescute ale curenților pe frecvența de 10 Hz (fig. 6)

cursul etapei de structurare și adsorbțiile - desorbțiile caracteristice interfețelor mobile, la echilibru. Existența curenților oscilanți aperiodici (în special zona *b*) denotă fenomene de restructurare pe o zonă adiacentă electrodului, proporționale cu valoarea η aplicat.

De asemenea, surprinderea curenților mici din zona *c* a diagramei de polarizare din figura 1, departe de valoarea inițială a potențialului în circuit deschis denotă că informația este culeasă dintr-o zonă îndepărtată din soluție, la nivelul interfeței CC' de la limita *c* a zonei structurate din figura 26.

5. Rezultate obținute printr-o tehnică experimentală extrem de simplă au permis abordarea fenomenologică a zonei interelectrodice, confirmând prezumțiile anterioare referitoare la aceasta. Informațiile astfel obținute pot oferi posibilitatea unor interpretări cantitative ulterioare cu privire la energiile de hidratare sau energiile de interacție ion-dipol, dipol-dipol.

Rezultatele obținute confirmă faptul că imaginea la nivel microscopic asupra interfeței metal-oxid/electrolit prin prisma modelului de strat dublu mixt de electrod este corectă. Se dovedește a fi corectă și interpretarea dată voltamogramelor ciclice în viziunea acestui model [3]. Sunt aduse argumente pentru modelul de conducție electronică prin soluții de electroliți [2] pe principiul conductorului izolat multifilar [2] cu medierea structurală a uneia sau a două molecule de apă.

Imaginea norului ionic, în teoria Debye - Hückel este doar aparent în contradicție cu ideea electroneutralității norului deoarece, la concentrații mari (ca în zona structurată) raza norului ionic nu depășește raza ionului hidratat [7]. Modelul simplificat prezentat în figura 26 este susținut de datele experimentale sintetizate în tabelul 2.

După o analiză atentă, rezultă că, dacă pentru interfața solid-gaz modelele de chemosorbție și fizisorbție par a fi clare și bine stăpânite, în cazul electrosorbției acestea sunt mult complicate de medierea în mai multe feluri a solventului. (Etapele parcurse până la chemosorbție cuprind fenomene caracteristice, specifice interfețelor mobile, destul de numeroase într-un model dinamic ca și cel prezentat).

Varianta de interpretare prezentată va suferi cu siguranță perfecționări și retușări de formă. În lipsa unei alternative de fond în interpretarea lor se impun însă, unele reconsiderări în domeniu și, în special, în ceea ce privește tehnica polarografică și fenomenul de electroliză și chiar reconsiderarea noțiunii de "fază" pe criteriul nou al rezistenței electrice.

Concluzii

Fenomenele de la interfața metal-oxid/electrolit sunt bine caracterizate prin modelul de strat dublu mixt de electrod [3]. Structurarea interelectrodică și posibilitatea conducției electronice prin soluții de electroliți și sisteme biostructurate pe principiul conductorului izolat multifilar [2] este o realitate indisolubil legată de prezența solventului și capacitatea de autostructurare în funcție de mărimea și modul de aplicare a suprapotențialului.

Bibliografie

1. SEMENESCU, G., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 11, 1996, p. 1020
2. SEMENESCU, G. și POPESCU, C.L., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 7, 1997
3. SEMENESCU, G., Rev. Chim. (București), **46**, nr. **5**, 1956, p. 436
4. LUCA, C., SEMENESCU, G. și ANDREI, A., Rev. Roum. Chim., **29**, nr. 1, 1984, p. 67
5. LUCA, C., SEMENESCU, G. și ANDREI, A., Rev. Roum. Chim., **34**, nr. 1, 1989, p. 197
6. SEMENESCU, G., Teză de doctorat, 1986
7. RĂDOI, I., NEMEȘ, M. și RADOVAN, G., Electrochimie, Ed. Facla, 1974

Intrat în redacție: 17 XII 1997

DORIN POPESCU
ALECSANDRU PAVEL

Disponibilitatea de capacitate portantă a reactoarelor de alchilare. II

C.Z.: 66.023

Based upon the data, prescriptions and recomendations supplied by the well known specialized literature, this study deals with the following aspects: the numerical analysis regarding the inside manometer pressure level at the hydraulic pressure test; evaluations regarding the heat-barye density (barye-heat radiation) and the service duration availability in creeping regime; evaluations of the bearing capacity availability under thermooligocyclic fatigue circumstances; the forecasting numerical analysis on the bearing capacity availability, under creeping temperatures and moologocyclic fatique conditions.

The analyses have been performed in the context of Larson-Miller correlations, Coffin-Manson quation and lineary cumulation principle of Palmgren lunir deterioration utilization, turning to good value the evaluation results of the loading states developed in the revelant reactors critical zones.

Analiza numerică privind nivelul presurizării manometrice la încercarea standard de presiune hidraulică (IPH)

Potrivit monografiei [4], încercarea standard de presiune hidraulică (IPH) a structurilor și componentelor de tip recipient, se efectuează, de regulă, în condițiile temperaturii standard-normale t_n = +20°C, corespunzător unei presiuni interioare manometrice p_h superioare presiunii interioare manometrice de calcul p_c; notând cu $\delta \geq 1{,}00$ factorul (cel puțin unitar) ce definește intensitatea presiunii interioare manometrice p_h, rezultă:

$$p_h \equiv \delta p_c \tag{7}$$

O restricție esențială, impusă nivelului presiunii interioare manometrice de încercare hidraulică p_h, constă în limitarea intensității tensiunii normale echivalente de membrană (σ_{ech}, *IPH*) sub forma unei fracțiuni din limita tehnică de curgere a materialului (corespunzătoare temperaturii standard-normale t_n = +20°C), σ_c^{20}, astfel că

$$\sigma_{ech,\,IPH} \leq k\varphi\sigma_c^{20} \ , \tag{8}$$

în care k < 1,00 este un coeficient numeric subunitar; de regulă [4,7,10,12], k = 0,90.

După cum s-a arătat anterior, presurizarea interioară a reactoarelor de alchilare, în condițiile ambelor regimuri de exploatare tehnologică (de reacție și, respectiv, de regenerare-activare), induce stări de tensiuni mecanice al căror nivel nu depășește - nici chiar în punctele de maximă concentrare a

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL și dr. ing. DORIN POPESCU, Universitatea "Petrol-Gaze" Ploiești

tensiunilor - domeniul comportării liniar-elastice a materialului aflat în operă. Apare evident, aşadar, că între nivelurile tensiunilor normale echivalente de membrană, dezvoltate în condiţiile IPH ($\sigma_{ech,IPH}$) şi, respectiv, în condiţiile regimului de exploatare tehnologică (σ_{nom}), se verifică o lege de proporţionalitate similară dependenţei (7), rezultând:

$$\sigma_{ech,IPH} \equiv \delta\sigma_{nom} \quad . \tag{9}$$

În aceste circumstante, factorul numeric δ din corelaţia (7) se obţine prin asocierea formulei (9) cu restricţia (8), rezultând:

$$\delta \leq k\varphi\,(\sigma_c^{20}/\sigma_{nom}) \quad . \tag{10}$$

Considerând regimul de reacţie drept regim de exploatare tehnologică determinant în ceea ce priveşte dezvoltarea stării de solicitare mecanică de intensitate maximă, atunci, pentru un nivel al tensiunii normale echivalente de membrană $\sigma_{nom} = \sigma_{nom,M} = 81{,}63$ N/mm^2 - corespunzător presurizării interioare a mantalei, se obţine:

$$\delta \leq 0,9 \cdot 0,85 \cdot (296,47/81,63) = 2,778, \tag{10'}$$

ceea ce implică un nivel maxim admisibil al presiunii interioare manometrice de încercare hidraulică

$$(p_h)_{max} = 2,778 \cdot 45 \approx 125 \ \ bar \tag{7'}$$

Asadar, întrucât încercarea de presiune hidraulică poate fi efectuată până la o presiune interioară manometrică maximă de $(p_h)_{max} = 125$ bar - în circumstanţele satisfacerii condiţiei generale de securitate tehnică (8) -, nivelul $p_h = 8{,}5$ bar = 85 MPa impus în documentaţia tehnică aferentă reactoarelor, apare ca fiind satisfăcător.

Această concluzie este confirmată şi de rezultatele simulărilor numerice prezentate anterior. Astfel, întrucât analizele numerice au fost efectuate în domeniul comportării liniar elastice a materialului de bază pus în operă, iar modulul de elasticitate longitudinal înregistrează - în intervalul de temperatură 20...300°C- o variaţie nesemnificativă, de numai circa 8%, este cert că factorii de concentrare elastică rămân aceiaşi, ca şi în condiţiile regimului de reacţie. Drept urmare, tensiunea normală echivalentă maximă corespunzătoare este (pentru $p_h = 85$ bar = 8,5 MPa):

$$(\sigma_{ech,max})_{IPH} = (K_\sigma)_S\,(p_h/p_c)\,\sigma_{nom,S} = 1,225 \cdot (8,5/4,5) \cdot 76,76 = 177,61 \ \ (N/mm^2), \tag{11}$$

fiind sensibil (1-177,61 / 210,97 = 0,1581 —> 15,81 %) inferioară limitei convenţionale restricţioniste de $0{,}9\varphi(\sigma_c^{20})_{min} = 0{,}9 \cdot 0{,}85 \cdot 275{,}79 = 210{,}97$ N/mm^2.

Analiza numerică predictivă privind disponibilitatea de capacitate portantă în circumstanţe de temepratură cu fluaj şi oboseală termoologociclică

Preliminarii

Exploatarea tehnologică a celor două reactoare de alchilare constă, în esenţă, din următoarele regimuri tehnologice termobarice (v. fig. 7): a) regimul de activare; b) regimul de reacţie şi, respectiv, c) regimul de regenerare. Duratele unitare (respectiv duratele de funcţionare sub sarcină corespunzătoare fiecărui ciclu termobaric) şi parametrii tehnologici (presiunea interioară manometrică şi temperatura) de calcul caracteristici solicitării termobarice, care definesc cele trei regimuri nominalizate, se regăsesc în tabelul 6.

Un ciclu complet de exploatare tehnologică a reactoarelor de alchilare este alcătuit dintr-un singur ciclu de activare şi din câte şapte cicluri de reacţie şi, respectiv, de regenerare. Acceptând o durată nominală de serviciu - respectiv o durată totală maximă de exploatare neîntreruptă sub sarcină - $\tau_s = 100\,000$ h = = 12,5 an, rezultă că numărul de cicluri complete care caracterizează exploatatrea tehnologică a reactoarelor de alchilare este:

$$N_c = \tau_s/[\tau_{1,1} + 7(\tau_{1,2} + \tau_{1,3})] = 100\,000/[16 + 7 \cdot (200 + 30)] \approx 62 \ \ cicluri \quad .$$

În aceste circumstante, numărul total de cicluri şi duratele totale de funcţionare neîntreruptă sub sarcină, pentru fiecare regim tehnologic termobaric caracteristic, se stabilesc potrivit evaluărilor numerice prezentate în tabelul 6.

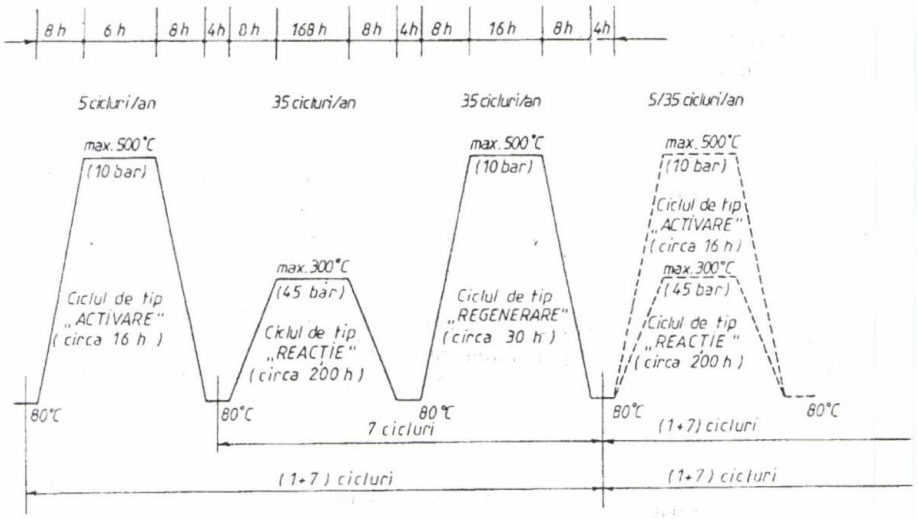


Fig. 7. Modelarea solicitărilor în regim termomecanicbaric oligociclic, caracteristice reactoarelor de alchilare.

Tabelul 6

DURATELE UNITARE ŞI PARAMETRII DE CALCUL AFERENŢI SOLICITĂRII TERMOBARICE, CARE DEFINESC REGIMURILE TEHNOLOGICE CARACTERISTICE REACTOARELOR DE ALCHILARE (FIG.7)

Regimul tehnologic termobaric	Durata unitară	Parametrii de calcul aferenți solicitării termobarice			
		Presiunea interioară manometrică de calcul	Temperatura de calcul	Numărul total de cicluri de funcționare sub sarcină	Durata totală de funcționare neîntreruptă sub sarcină
Regimul de activare	$\tau_{1,1}$=16 h/ciclu	p_1=10 bar=1,0 MPa	t_1=500°C (T_1=773K)	$N_1=N_c$=62 cicluri	$\tau_1=N_1\tau_{1,1}$=62.16= =992h≈0,12 an
Regimul de reacție	$\tau_{1,2}$=200 h/ciclu	p_2=45 bar=4,5 MPa	t_2=300°C (T_2=573K)	$N_2=7N_c$=7.62= =434 cicluri	$\tau_2=N_2\tau_{1,2}$=434.200 =86 800h≈10,85 an
Regimul de regenerare	$\tau_{1,3}$=30 h/ciclu	p_3=10 bar=1,0 MPa	$t_3=t_1$=500°C ($T_3=T_1$=773K)	$N_3=7N_c$=7.62= =434 cicluri	$\tau_3=N_3\tau_{1,3}$=434.30= =13 020h≈1,63 an

Materialele de bază, utilizate la construcția corpului reactoarelor de alchilare, sunt oteluri slab aliate termorezistente C-0,5Mo (tabelul 1) —> oțelul A 204 Gr. C (laminat sub formă de table, destinat confecționării mantalei și fundurilor) și, respectiv, oțelul A 182 Gr. F1 (destinat semifabricatelor forjate, utilizate la confecționarea racordurilor de legătură dintre corp și capace - fig. 1). Potrivit datelor existente în literatură [1], pentru aceste oțeluri, temperatura minimă, începând cu care efectele fenomenului fe fluaj devin sezizabile, este t_f = 450 ... 480°C (respectiv T_f= 720 ... 750 K). În aceste circumstanțe, potrivit datelor din tabelul 6, apare evident vă solicitarea termobarică a componentelor reactoarelor, în cazul regimurilor de activare și de regenerare, se desfășoară în condiții de fluaj.

Considerațiile și evaluările precedente permit, așadar, formularea următoarelor ipoteze de calcul:

a) intensitatea parametrilor de calcul, caracteristici solicitării termobarice, prezintă o variație ciclică;

b) pentru o durată totală maximă (relativ extinsă) de exploatare neîntreruptă sub sarcină τ_s = 100 000 h = = 12,5 an, numărul total al ciclurilor de solicitare - pentru fiecare regim tehnologic termobaric caracteristic - , este redus ($N_{1,2,3} < 10^3$);

c) regimul solicitării termice se caracterizează printr-o intensitate relativ ridicată ($t_1=t_3$=500°C, respectiv t_2=300°C), care depășește (sau este apropiată de) limita domeniului de manifestare a fenomenului de fluaj (t_f=450...480°C);

d) potrivit concluziilor a-c, solicitarea termobarică a celor două reactoare de alchilare se desfășoară în condiții de fluaj și de oboseală termooligociclică.

Stările de solicitare termobarică

În conformitate cu rezultatele analizelor numerice prezentate anterior, cea mai solicitată zonă a reactoarelor de alchilare s-a dovedit a fi regiunea de joncțiune dintre fundul/profilul semisferic și porțiunea cilindrică consolidată a ștuțului racordului de legătură - dintre corp și capace - , la nivelul suprafeței exterioare a peretelui metalic (fig. 6 *b* și tab. 5). Valorile tensiunilor mecanice normale echivalente maxime, induse de către regimurile tehnologice termobarice, sunt următoarele:

a) în cazul regimurilor de activare și de regenerare (pe scurt, regimul de regenerare-activare), $\sigma_{ech,max} = 45{,}71$ N/mm^2;

b) în cazul regimului de reacție, $\sigma_{ech,max} = 94{,}00$ N/mm^2.

Evaluările privind stările de solicitare termobarică în regim de fluaj

Corelațiile Larson-Miller

Potrivit literaturii de specialitate consacrate [4,8,10,13], corelația dintre rezistența convențională/tehnică de durată ($\sigma^t_{r/t} = \sigma^t_d$, în N/mm^2), temperatura absolută (T, în K) și durata de rupere/distrugere prin fluaj ($\tau=\tau_r$, în h), este materializată prin intermediul parametrului Larson-Miller

$$PLM = T(\Omega + \lg\tau_r), \tag{13}$$

în care Ω este o constantă caracteristică oțelului considerat; în cazul oțelurilor slab aliate (incluzând aici și oțelurile termorezistente C-0,5 Mo), se poate admite că $\Omega = 20$. Dependența

$$\sigma^t_{r/\tau} = \sigma^t_{r/\tau}(PLM) \tag{14}$$

permite extrapolarea datelor obținute în experimentele de fluaj de scurtă durată.

În cazul oțelurilor termorezistente C-0,5 Mo, utilizate la construcția corpului reactoarelor în discuție, extrapolarea datelor normate prezentate în tabelul 7 a permis, pe de o parte, materializarea grafică a dependentei (14) sub forma reprezentării din figura 8 și, pe de altă parte, evaluarea rezistenței convenționale/tehnice de durată - corespunzătoare duratei de distrugere τ_r=100 000 h-, $\sigma^t_{r/100\,000}$, pentru diferite temperaturi de solicitare, rezultatele fiind prezentat în tabelul 8.

Condiția de rezistență mecanică

Condiția de securitate tehnică, din punctul de vedere al inițierii ruperii/distrugerii prin fluaj, se formulează, generalizat, astfel [4,7,10,12]:

$$\sigma_{ech,max} \le \sigma^t_{r/100\,000}/cd \quad ; \tag{15}$$

adoptând $cd = 1{,}50$, în cazul regimului de regenerare-activare ($t_1=t_3$=500°C—>$\sigma^t_{r/100\,000}$=85,00 N/mm^2 tab. 8), se obține:

$$45{,}71\text{N/mm}^2 < 85{,}00 / 1{,}5 = 56{,}67\text{ N/mm}^2, \tag{15'}$$

condiția fiind, așadar, satisfăcută.

Tabelul 7

DATELE NORMATE PRIVIND REZISTENȚA CONVENȚIONALĂ/TEHNICĂ DE DURATĂ, REFERITOARE LA OȚELURILE SLAB ALIATE TERMOREZISTENTE C-0,5 Mo [1]

Temperatura		Rezistenta convențională/tehnică de durată, $\sigma^t_{r/\tau}$, în N/mm^2	
t, în °C	T, în K	Pentru o durată de distrugere τ_r=1 000 h	Pentru o durată de distrugere τ_r=10 000 h
482	755	313	214
538	811	157	100
593	866	77	40
649	922	38	19
704	977	17	8

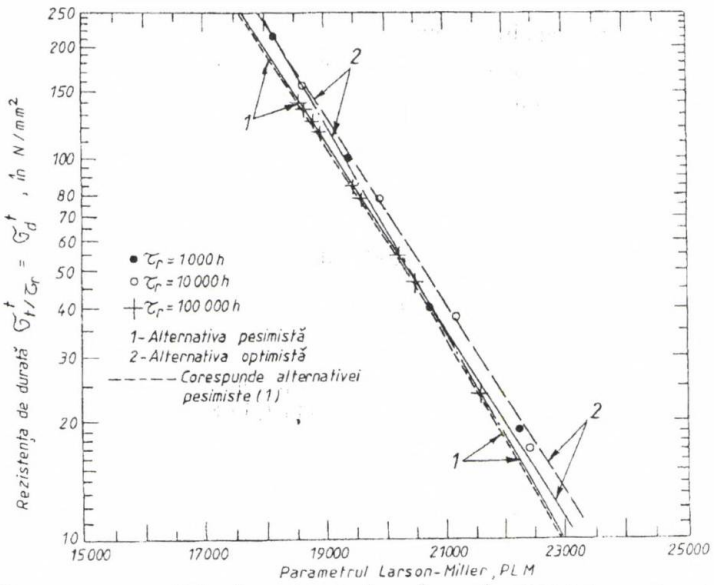


Fig. 8. Reprezentarea grafică a dependenței $\sigma^t_d = \sigma^t_{r/\tau} = \sigma^t_{r/\tau}(PLM)$, în cazul oțelurilor termorezistente C-0,5 Mo utilizate la construcția corpului reactoarelor de alchilare.

Tabelul 8

CORELAȚIILE $\sigma^t_d = \sigma^t_{r/\tau}$ (*PLM*), CORESPUNZĂTOARE REPREZENTĂRII GRAFICE DIN FIGURA 8, ÎN CAZUL OȚELURILOR SLAB ALIATE TERMOREZISTENTE C-0,5 Mo

Temperatura		Datele corespunzătoare duratei de distrugere $\tau = \tau_r = 1\,000$ h		Datele corespunzătoare duratei de distrugere $\tau = \tau_r = 10\,000$ h		Datele corespunzătoare duratei de distrugere $\tau = \tau_r = 100\,000$ h	
t, în °C	T, în K	*PLM*	$\sigma^t_{r/1000}$, în N/mm²	*PLM*	$\sigma^t_{r/10\,000}$, în N/mm²	*PLM*	$\sigma^t_{r/100\,000}$, în N/mm²
425	698	-	-	-	-	17 450	≥250
450	723	-	-	-	-	18 075	140
475	748	-	-	-	-	18 700	135
482	755	17 365	313	18 120	214	18 875	119
500	773	-	-	-	-	19 325	85
510	783	-	-	-	-	19 575	78
538	811	18 653	157	19 464	100	20 275	55
566	839	-	-	-	-	20 375	47
593	866	19 918	77	20 784	40	21 650	23,5
649	922	21 206	38	22 128	19	23 050	<10
704	977	22 471	17	23 448	8	24 425	<<10

Întrucât solicitarea termobarică caracteristică regimului de reacție se desfășoară în afara domeniului de fluaj (t_2 = 300°C < t_f = 450 ... 480°C), în acest caz nu se pune problema verificării condiției de securitate tehnică din punctul de vedere al inițierii ruperii/distrugerii prin fluaj.

Tabelul 9

EVALUĂRILE NUMERICE PRIVIND DISPONIBILITATEA DE CAPACITATE PORTANTĂ ÎN CIRCUMSTANȚE DE TEMPERATURĂ CU FLUAJ ȘI DE OBOSEALĂ TERMOOLIGOCICLICĂ

Mărimea calculată	Regimul de activare	Regimul de reacție	Regimul de regenerare
Durata de rupere (distrugere) prin fluaj, τ_r—>formula (16)	$T=T_1=773K$; $\sigma_{ech,max}=45,71$ N/mm^2; $PLM = 20\,400$; $\tau_{r,1}=10^{20400/773-20} \approx$ $\approx 2\,458\,587$ h	$\tau_{r,2} = \infty$	$T=T_3=773K$; $\sigma_{ech,max}=45,71$ N/mm^2; $PLM = 20\,400$; $\tau_{r,1}=10^{20400/773-20} \approx$ $\approx 2\,458\,587$ h
Durata de serviciu admisibilă față de ruperea (distrugerea) prin fluaj, τ_a—>formula (17)	$\tau_{a,1} = 2\,458\,587 / 5,00 \approx$ $\approx 491\,717$ h	$\tau_{a,2} = \infty$	$\tau_{a,3}=\tau_{a,1}=2\,458\,587/5,00 \approx$ $\approx 491\,717$ h
Condiția de securitate tehnică, din punctul de vedere al duratei până la ruperea/ distrugerea prin fluaj (19)	$(992 + 13\,020) / 491\,717 = 14\,012 / 491\,717 \approx 0,028496 << 1,00$		
Numărul ciclurilor până la ruperea prin oboseală, N_r—>formula (23)	σ_r^t=328,00 N/mm^2; $\sigma_{ech,max}$=45,71 N/mm^2; $N_{r,1}=[(3,5.328,00)/45,71]^{8,33} \approx$ $\approx 4,58.10^{11}$ cicluri	σ_r^t=398,00 N/mm^2; $\sigma_{ech,max}$=94,00 N/mm^2; $N_{r,2}=[(3,5.398,00)/94,00]^{8,33} \approx$ $\approx 5,66.10^9$ cicluri	σ_r^t=328,00 N/mm^2; $\sigma_{ech,max}$=45,71 N/mm^2; $N_{r,3}=[(3,5.328,00)/45,71]^{8,33} \approx$ $\approx 4,58.10^{11}$ cicluri
Numărul admisibil de cicluri de solicitare, N_a—>formula (24)	$N_{a,1}=4,58.10^{11}/20,00 \approx$ $\approx 2,29.10^{10}$ cicluri	$N_{a,2}=5,66.10^9/20,00 \approx 2,83.10^8$ cicluri	$N_{a,3}=N_{a,1}=4,58.10^{11}/ \approx$ $\approx 20,29.10^{10}$ cicluri
Condiția de securitate tehnică, din punctul de vedere al numărului ciclurilor de solicitare până la ruperea prin oboseală (25)	$62/(2,29.10^{10}) + 434/(2,83.10^8) + 434/(2,29.10^{10}) = 1,56.10^{-6} << 1,00$		
Condiția globală de securitate tehnică (26)	$(992+13\,020)/491\,717 + [62/(2,29.10^{10}) + 434/(2,83.10^8) + 434/(2,29.10^{10})] \approx$ $\approx 0,0285 << 1,00$		

Disponibilitatea de durată de serviciu în regim de fluaj

Durata de rupere/distrugere prin fluaj se obține prin prelucrarea dependenței (13), după cum urmează:

$$\tau_r = 10^{PLM/T-\Omega} \tag{16}$$

Valoarea parametrului Larson - Miller se determină grafic din figura 8, pentru tensiunea mecanică normală echivalentă maximă - identificată cu rezistența convențională/tehnică de durată-corespunzătoare regimului tehnologic considerat, $\sigma_{ech,max} = \sigma^t_d$.

Disponibilitatea de durată de servici - identificată cu durata de serviciu admisibilă față de ruperea/ distrugerea prin fluaj -, corespunzătoare regimului de solicitare termobarică considerat, se cuantifică prin intermediul următoarei formule:

$$\tau_a = \tau_r / c_\tau, \tag{17}$$

în care coeficientului de siguranță (sau de securitate tehnică) corespunzător i se impune restricția $c_\tau \geq 4,00$ [4].

Condiția de securitate tehnică, din punctul de vedere al duratei până la rupera/distrugerea prin fluaj, corespunzătoare regimului tehnologic global de exploatare a reactoarelor, se formulează - potrivit principiului Palmgren-Miner al cumulării liniare a deteriorărilor [10, 13] - astfel:

$$\sum_{i=1}^{3} (\tau_i / \tau_{a,i}) \leq 1,00 \quad , \tag{18}$$

suma fiind extinsă la toate cele trei regimuri de solicitare termobarică caracteristice.

Rezultatele evaluărilor numerice au fost centralizate în tabelul 9. A fost admis un coeficient de siguranță (sau de securitate tehnică) $c_\tau = 5,00$. Întrucât solicitarea termobarică caracteristică regimului de reacție se desfășoară în afara domeniului de fluaj (t_2=300°C < t_f=450...480°C), în acest caz, disponibilitatea de durată de serviciu este practic nelimitată și condiția generală de securitate (18) capătă următoarea formă finală:

$$(\tau_1 + \tau_3) / \tau_{a,1} = (\tau_1 + \tau_3) / \tau_{a,3} \leq 1,00 \quad . \tag{19}$$

Evaluările privind disponibilitatea de capacitate portantă în circumstanțe de oboseală termooligociclică

Potrivit ecuației Coffin-Manson [8,10,15], dependența dintre intervalul de variație a lungirii specifice (echivalente) totale ($\Delta\varepsilon_i$) și numărul ciclurilor până la ruperea prin oboseală (N_r), se formulează astfel:

$$\Delta\varepsilon_i = C_1(N_r)^{\xi} + C_2 / (N_r)^{\eta}, \tag{20}$$

în care C_1, C_2, ξ și η sunt constante de material; potrivit lui Manson [10,15], în cazul oțelurilor de uz general, valorile acestora se stabilesc după cum urmează:

$$C_1 = 3,5\ \sigma_r^t/E^t;\ C_2 = \{\ln[100/(100-Z^t)]\}^{0,6};\ \xi = 0,12;\ \eta = 0,6. \tag{21}$$

Primul termen din ecuația (20) reprezintă intervalul de variație a lungirii specifice (echivalente) elastice $\Delta\varepsilon_{el}$ (respectiv componenta elastică a intervalului de variație a lungirii specifice totale), în timp ce al doilea termen al ecuației reprezintă intervalul de variație a lungirii specifice (echivalente) plastice $\Delta\varepsilon_{pl}$ (altfel spus, componenta plastică a intervalului de variație a lungirii specifice totale). Potrivit evaluărilor numerice procedente, materialul aflat în operă este solicitat integral în limitele comportării sale liniar elastice). Astfel, în cazul regimului de reacție (t_c = 300°C), valoarea tensiunii mecanice normale echivalente maxime este $\sigma_{ech,max}$ = 94,00 N/mm^2 << $(\sigma^t_c)_{min}$ = 227,50 N/mm^2, iar în cazul regimului de regenerare-activare (t_c = 500°C), valoarea tensiunii respective este $\sigma_{ech,max}$ = 45,71 N/mm^2 <<$(\sigma^t_c)_{min}$ = =187,50 N/mm^2; se precizează că au fost luate în considerație caracteristicile mecanice ale oțelului forjat A 182 Gr. F1 (tab. 1), întrucât cea mai solicitată zonă a reactoarelor de alchilare s-a dovedit a fi regiunea de joncțiune dintre fundul/profilul semisferic și porțiunea cilindrică consolidată a ștuțului de legătură - dintre corp și capac, la nivelul suprafeței exterioare a peretelui metalic.

În aceste circumstanțe, componenta plastică a intervalului de variație a lungirii specifice totale ($\Delta\varepsilon_{pl}$) este nulă, intervalul de variație a lungirii specifice (echivalente) totale se confundă cu componenta sa elastică și ecuația (20) se reduce la dependența următoare:

$$\Delta\varepsilon_t = \Delta\varepsilon_{el} = \sigma_{ech,max} / E^t = (3,5\sigma^t_r / E^t) / (N_r)^{0,12}, \tag{22}$$

numărul ciclurilor până la ruperea prin oboseală rezultând sub următoarea formă:

$$N_r = [(3,5\sigma^t_r) / \sigma_{ech.,max}]^{8,33}. \tag{23}$$

Adoptând un coeficient de siguranță (sau de securitate tehnică) față de atingerea numărului de cicluri până la ruperea prin oboseală $c_N > 1,00$, se obține, pentru fiecare regim tehnologic termobaric caracteristic, numărul admisibil de cicluri din punctul de vedere al inițierii ruperii prin oboseală, potrivit următoarei formule generale:

$$N_a = N_r / c_N. \tag{24}$$

În conformitate cu principiul Palmgren-Miner al cumulării liniare a deteriorărilor [10, 13], condiția de securitate tehnică, din punctul de vedere al numărului ciclurilor de solicitare până la ruperea prin oboseală, se formulează - pentru regimul tehnologic global de exploatare a reactoarelor-astfel:

$$\sum_{i=1}^{3} (N_i / N_{a,i}) \leq 1,00, \tag{25}$$

suma fiind extinsă la toate cele trei regimuri de solicitare termobarică caracteristice.

Rezultatele evaluărilor numerice au fost centralizate în tabelul 9. A fost admis un coeficient de siguranță (sau de securitate tehnică) c_N=20,00. Valorilor rezistenței la rupere (corespunzătoare celor două temperaturi de calcul impuse —> t_c = +300°C, în cazul regimului de reacție și, respectiv, t_c = 500°C, în cazul regimului de regenerare - activare), în contextul utilizării formulei (23), au fost estimate în ipoteza - acoperitoare din punctul de vedere al rezultatelor obținute - că raportul dintre rezistenta la rupere și limita de curgere nu este influențat de temperatură.

Disponibilitatea de capacitate portantă în circumstanțe de temperatură cu fluaj și de oboseală termooligociclică

Aplicarea aceluiași principiu al cumulării liniare a deteriorărilor, conduce la formularea următoarei condiții generale de securitate tehnică:

$$[(\tau_1 + \tau_3)/\tau_{a,1}] + \sum_{i=1}^{3} (N_i/N_{a,i}) \leq 1,00, \qquad (26)$$

Explicitarea acesteia se regăsește în același tabel 9.

Concluzii

Potrivit analizelor numerice efectuate, solicitarea termobarică a corpului reactoarelor de alchilare induce efecte concentratoare relativ modeste, evidențiindu-se un factor maxim de concentrare elastică a tensiunilor mecanice K_{max}=1,225, corespunzător regiunii de joncțiune dintre fundul/profilul semisferic și porțiunea cilindrică consolidată a ștuțului racordului de legătură - dintre corp și capace-, la nivelul suprafeței exterioare a peretelui metalic. Materialul de bază aflat în operă este solicitat integral în domeniul comportării sale liniar elastice, atât în cazul regimurilor exploatării tehnologice - regenerare - activare și reacție), cât și în situația încercării de presiune hidraulică.

Solicitarea termobarică a principalelor componente ale reactoarelor în discuție se desfășoară în circumstanțe de temperatură cu fluaj și de oboseală termooligociclică. Fenomenul de fluaj este caracteristic regimului de regenerare-activare dar, întrucât nivelul solicitării termobarice este relativ redus, durata nominală de serviciu este cu mult inferioară (practic, neglijabilă) duratei de distrugere.

Fenomenul de oboseală termooligociclică este caracteristic întregului regim de exploatare tehnologică a reactoarelor (atât regimului de regenerare-activare, cât și regimului de reacție). Întrucât materialul aflat în operă este solicitat integral în domeniul comportării sale liniar elastice, ruperea prin oboseală se poate produce numai în condițiile oboselii policiclice, respectiv numai în urma unui număr foarte mare de cicluri de solicitare ($N \sim 10^9 ... 10^{11}$).

În ansamblu, analizele numerice au relevat că reactoarele de alchilare pot fi exploatate în condiții de deplină securitate tehnică, de-a lungul duratei nominale de serviciu impuse (τ_s = 100 000 h = 12,5 an), potrivit parametrilor de solicitare termobarică impuși.

Se cuvine, însă, subliniat faptul că toate analizele teoretice efectuate au fost fundamentate pe valorile normale ale caracteristicilor mecanice și elastice ale materialelor de bază aflate în operă, fără a se lua în considerație nici starea defectologică a acestora (în speță, existența defectelor de tip fisură) și nici eventuala abatere a valorilor efective ale caracteristicilor în discuție față de valorile normate corespunzătoare.

În vederea completei caracterizări a materialului de bază și a îmbinărilor sudate, se impune ca, din elementul structural (componenta) disponibilizat(ă) prin proiectul tehnic de adaptare, să se preleveze probe, eșantioane și epruvete pentru efectuarea de: analize chimice; analize și evaluări metalografice; încercări la tracțiune la temperaturile caracteristice; încercări mecanice în regim de oboseală; încercări mecanice de încovoiere prin șoc, la temperatura standard-normală (t_n = +20°C) și la alte temperaturi de concludență (stabilite în funcție de rezultatele anterior obținute); încercări de încovoiere pe dorn etc.

Pentru elucidarea indubitabilă și concludentă a implicării cantitative și calitative a efectelor locale ale unor concentratori constructivi (discontinuități geometrice-structurale, suduri, noduri de sudură etc.) și/sau metalurgice (defecte de material) de tensiuni mecanice, se impune ca încercarea de presiune hidraulică a cel puțin unuia dintre cele două reactoare să fie asistată tensometric - prin metoda tensometriei electrice rezistive -, în punctele desemnate ca fiind "fierbinți" sau "critice". Tensometrarea trebuie să fie precedată de: a) evaluarea ultrasonică (US), din exterior și folosind metoda caroiajului, a grosimilor efective de perete (disponibile fizic), pentru principalele componente ale reactorului (reactoarelor) în discuție —> viorelele mantalei, fundurile semisferice, zonele de racordare tronconică manta-fund, ștuțurile consolidate (integral) ale racordurilor de legătură dintre corp și capacele elipsoidale de închidere; b) examinarea defectologică 100% ultrasonică (US) și cu pulberi magnetice fluorescente (PMF), a tuturor sudurilor structurale —> longitudinale (în primul rând), transversale, de joncționare etc. (inclusiv nodurile de sudură). Aceste din urmă examinări trebuie efectuate de către factori neutri competenți și autorizați, capabili să emită documente (buletine, certificate, rapoarte tehnice) oficiale perene.

Bibliografia este menționată în Revista de Chimie nr. 2 / 1998

DUMITRA LUCAN
IOANA PÎRVAN
MARIA RĂDULESCU
MANUELA FULGER
GHEORGHIȚA JINESCU

Influența parametrilor chimici asupra coroziunii în crevasa tub-placă tubulară din generatorul de abur

C.Z.: 620.193

Corrosion is the major problem affecting the reliability of steam generators. Many corrosion problems can be attributed to local concentration effects of aggressive solutes and/or impurities in restricted regions, such as tube-tubesheet crevices. The concentration effect, in these restricted areas, is of great importance and interest in the design and operation of steam generators. In this study there are presented the results of corrosion testing, performed in secondary circuit specific conditions of Nuclear Power Plant operation (temperature 260°C, pressure 5.1. MPa), on crevice simulated devices manufactured from carbon steel (SA 508 class 2) and Incolloy-800. The following testing environments were utilized: demineralized water (pH=9.5 all volatile treatment) condenser raw cooling, water from the Danube (pH=9.5), NaCl solution 100 g/L (pH=10.5).

The examination of the corrosion behaviour of these materials has been realized by metallography and X-ray diffraction. The results are presented as micrographies which distinguish the appeareance of pitting corrosion first on the tubesheet material and eventually in the of very aggresive environment on the tubes material.

The purpose of this paper is to develop a good understanding of the mechanism of corrosion and oxide growth on carbon steel in simulated crevice devices.

În generatorul de abur crevasele pot să apară în regiunea de contact a tubulaturii cu suporții intermediari, la îmbinarea mandrinată dintre tuburi și placa tubulară, precum și în spațiul creat între placa tubulară și nămolul care se depune pe aceasta [1-3].

Coroziunea în crevasă este o formă particulară a coroziunii localizate și constă în dizolvarea strict localizată, adesea foarte rapidă și profundă, care poate produce distrugerea unui material prin dislocarea progresivă a unor cantități mici de metal. Această formă a coroziunii este extrem de periculoasă pentru că ea se produce în mediu aparent puțin agresiv, în care coroziunea generalizată este nesemnificativă, iar detectarea acesteia este dificilă datorită localizării stricte. Prezența crevasei implică dizolvarea foarte rapidă a suprafețelor zonei închise, după un timp de incubare mai scurt sau mai lung în care metalul nu suferă nici o distrugere [4].

O crevasă este o zonă închisă cu circulație restrictivă în care transferul de masă se face numai prin difuzie chimică sau electrochimică, transferul convectiv fiind absent. Acest fapt are două consecințe principale:

- în primul rând accesul oxigenului în zona crevasei este foarte dificil și, deci, reacția catodică va fi foarte încetinită sau chiar stopată;
- în al doilea rând produșii de coroziune nu pot fi evacuați din crevasă, fapt ce determină modificarea acidității.

Ing. DUMITRA LUCAN, dr. ing. IOANA PÎRVAN,dr. chim. MARIA RĂDULESCU, ing. MANUELA FULGER, Institutul de Cercetări Nucleare Pitești; prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Descrierea îmbinării tub-placă tubulară din generatorul de abur

Transferul termic între agentul primar (D_2O) și cel secundar (H_2O) se realizează prin intermediul tuburilor îndoite în formă de U. Acestea sunt fixate în placa tubulară, prin mandrinare, iar pe înălțime stabilitatea este asigurată de suporții intermediari. Tuburile sunt din Incoloy-800, placa tubulară din oțel-carbon SA 508 cl.2, iar suporții intermediari și barele antivibratoare din otel inox SA 240-410S [5].

Teste de coroziune

S-au efectuat teste de coroziune prin autoclavizare în condițiile de operare a circuitului secundar al CNE: temperatură 260°C, presiune 5,1 MPa. Mediile de testare utilizate au fost: apa demineralizată cu pH=9,5 (reglat cu amine volatile), apa brută din Dunăre *p*H=9,5 și soluție 100 g/L NaCl *p*H=10,5. Crevasa tub-placă tubulară a fost simulată prin realizarea unor dispozitive circulare sau plane (fig. 1 și 2). Probele testate în apă de Dunăre și soluție 100 g/L NaCl au fost inițial preoxidate, timp de 240 h, în apă demineralizată cu *p*H=9,5 [6-17].

Rezultate și discuții

a) Probele din Incoloy-800 testate la coroziune în apa demineralizată cu *p*H=9,5 după o primă perioadă de expunere (240 h), prezintă la examinare vizuală un aspect lucios, colorat în nuanțe de galben - brun pe un fond cenușiu închis, iar cele autoclavizate în abur au un aspect strălucitor colorat în nuanțe albastru-verde pe un fond cenușiu mai deschis.

Continuând expunerea, aspectul probelor devine cenușiu închis spre brun peste cele testate în apă și cenușiu mai deschis cu nuanțe albăstrui pentru cele testate în abur. Oxizii obținuți pe probele de Incoloy-800 după 1200 și 2400 h de testare sunt uniformi, continui, aderenți și foarte subțiri (fig. 3).

Prin difracție de raze X s-a determinat grosimea oxizilor, egală cu 0,50 μm și compoziția acestora conține Fe_3O_4 și NiO.

b) Probele de Incoloy-800 testate 1200 h în apă de Dunăre cu pH=9,5 au prezentat straturi cu grosime comparabilă cu a celor testate în apa demineralizată, deosebindu-se numai compoziția filmului care conține pe lângă Fe_3O_4 și F_2O_3.

c) Probele de Incoloy-800 testate în soluție 100 g/L NaCl suferă atac coroziv. Apare coroziunea localizată (pitting) sub stratul de magnetită depus inițial (fig. 4 și 5).

d) Probele din SA 508 cl.2 testate în apa demineralizată cu *p*H=9,5 prezintă un aspect cenușiu închis spre negru în general mat și relativ uniform. Probele testate în abur prezintă un aspect cenușiu mai deschis, relativ uniform și ceva mai lucios, comparativ cu cele testate în apă. Valorile grosimii straturilor de oxizi formați sunt ceva mai mari la probele testate în apă față de cele testate în vapori.

Aspectul stratului de oxid la 240 h de testare în apă este prezentat în figura 6, iar în figura 7 este prezentat aspectul stratului de oxid format după 2400 h de testare în apă.

Grosimea stratului de oxid determinată prin difracție de raze X este cuprinsă între 0,96 μm și 1,71 μm, fiind confirmată și prin metoda metalografică.

e) Probele din SA 508 cl.2 testate în apă de Dunăre cu *p*H=9,5 timp de 1200 h, precondiționate timp de 240 h, sunt acoperite cu un film de oxizi și produși de coroziune, așa cum se observă în figurile 8 și 9.

f) Aspectul microscopic al filmelor de oxizi și produși de coroziune existente pe probele de SA-508 autoclavizate în soluție 100 g/L NaCl, *p*H=10,5 este prezentat în figurile 10, 11 și 12.

Se observă că stratul este dublu și prezintă tendința de laminare. În figura 12 filmul este triplu stratificat: în interior un strat cenușiu compact având o grosime de 40 μm, al doilea strat este cenușiu cu grosimea de 30 μm, iar stratul exterior este neuniform, grosimea medie fiind 20 μm. În figurile 13, 14 și 15 se observă prezența coroziunii pitting, adâncimea medie a pitturilor fiind de 20 μm.

În scopul accelerării procesului de coroziune s-a recurs și la metoda împachetării în crevasă a unor produși de coroziune (depuneri) simulați, soluția de testare conținând tot 100 g/L NaCl la un *p*H=10,5. Aspectul filmelor de oxizi și produși de coroziune, pentru acest caz, este prezentat în figurile 16, 17 și 18. Filmele și depunerile sunt uniforme, unele prezentând tendința de laminare (stratificare). La un timp de expunere de 120 h în condițiile amintite, se observă apariția unei coroziuni pronunțate sub stratul de oxizi și produși de coroziune. În figurile 19, 20 și 21 se observă intensitatea atacului coroziv. Filmele de oxizi și produși de coroziune au în compoziție următoarele: Fe_3O_4, Fe_2O_3, NaCl, $NiCl_2$, NiO și Ni metalic.

Rezultatele obținute în urma efectuării testelor de coroziune ale dispozitivelor de simulare a crevasei în condiții normale și anormale de funcționare a generatorului de abur arată că procesul de coroziune care caracterizează această zonă se inițiază lent, dar se propagă cu rapiditate.

Apariția coroziunii pitting pusă în evidență prin analiza metalografică constituie o dovadă a celor menționate anterior.

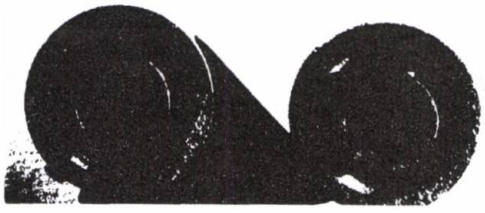


Fig. 1. Dispozitive circulare de simulare a crevasei

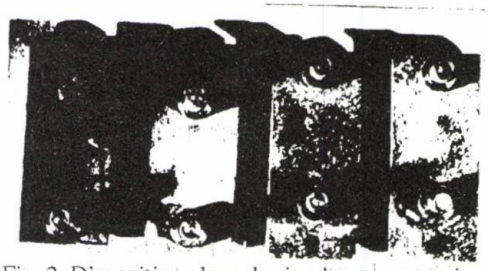


Fig. 2. Dispozitive plane de simulare a crevasei

Aspectul microscopic al filmului de oxizi și produși de coroziune de pe probele din Iy-800 testate la coroziune în crevasă prin autoclavizare la 260°C și 5,1 MPa.

Fig. 3. Incoloy-800 testat 2400 h în apă demineralizată pH=9,5

Fig. 4. Iy-800 testat 1200 h în soluție 100 g/L NaCl *p*H=10,5 (x100)

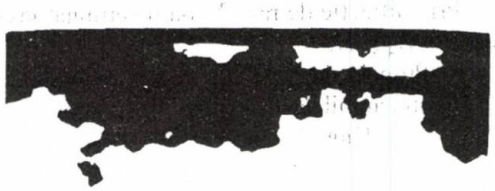


Fig. 5. Iy-800 testat 2400 h în soluție 100 g/L NaCl *p*H=10,5 (x100)

Aspectul microscopic al filmului de oxizi și produși de coroziune de pe probele SA 508 cl.2 testate la coroziune în crevasă prin autoclavizare la 260°C și 5,1 MPa

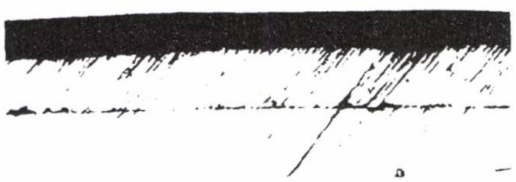


Fig. 6. SA 508 testat 240 h în apă demineralizată *p*H=9,5 (x250)

Fig. 7. SA 508 testat 2400 h în apă demineralizată *p*H=9,5 (x500)

Fig. 8. SA 508 testat 1200 h în apă de Dunăre *p*H=9,5 (x250)

Fig. 9. SA 508 testat 2400 h în apă de Dunăre *p*H=9,5 (x250)

Fig. 10. SA 508 testat 240 h în soluție 100 g/L NaCl *p*H=10,5 (x250)

Fig. 11. SA 508 testat 2400 h în soluție 100 g/L NaCl *p*H=10,5 (x500)

Aspectul microscopic al filmului de oxizi și produși de coroziune de pe probele de SA 508 cl.2 la coroziune în crevasă prin autoclavizare la 260°C și 5,1 MPa.

Fig. 12. SA 508 testat 240 h în soluție 100 g/L NaCl *p*H=10,5 (x250)

Fig. 13. SA 508 testat 1200 h în soluție 100 g/L NaCl *p*H=10,5 (x500) - apariția coroziunii pitting -

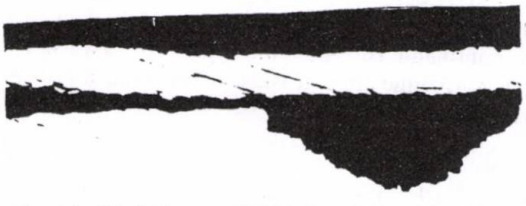


Fig. 14. SA 508 testat 1200 h în soluție 100 g/L NaCl *p*H=10,5 (x500) - apariția coroziunii pitting -

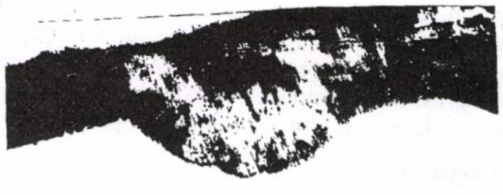


Fig. 15. SA 508 testat 1200 h în soluție 100 g/L NaCl *p*H=10,5 (x250) - apariția coroziunii pitting -

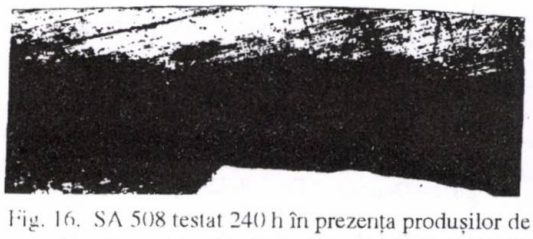


Fig. 16. SA 508 testat 240 h în prezența produșilor de coroziune împachetați, soluția de testare 100 g/L NaCl pH=10,5 (x500)

Fig. 17. SA 508 testat 240 h în prezența produșilor de coroziune împachetați, soluția de testare 100 g/L NaCl pH=10,5 (x500)

Aspectul microscopic al filmului de oxizi și produși de coroziune de pe probele de SA 508 cl.2 testate la coroziune în crevasă prin autoclavizare la 260°C și 5,1 MPa.

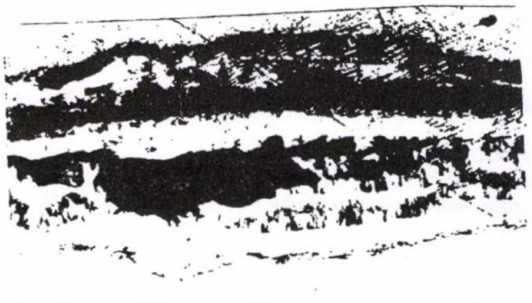


Fig. 18. SA 508 testat 240 h în prezența produșilor de coroziune împachetați, soluția de testare 100 g/L NaCl pH=10,5 (x250)

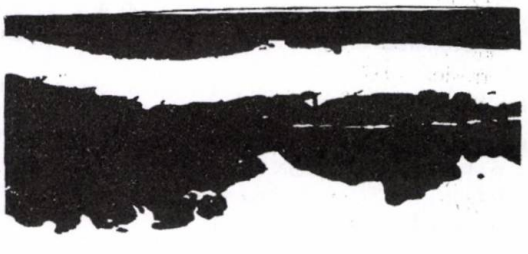


Fig. 19. Atacul coroziv pe probele din SA 508 testate 240 h în soluție 100 g/L NaCl, *p*H=10,5 în prezența produșilor de coroziune împachetați (x250)

Fig. 20. Atacul coroziv pe probele din SA 508 testate 240 h în soluție 100 g/L NaCl, *p*H=10,5 în prezența produșilor de coroziune împachetați (x100)

Fig. 21. . Atacul coroziv pe probele din SA 508 testate 240 h în soluție 100 g/L NaCl, *p*H=10,5 în prezența produșilor de coroziune împachetați (x100)

Concluzii

1. Apariția crevasei tub-placă tubulară în zona de îmbinare a celor două elemente este inevitabilă.

2. Principala sursă de impurități (care pot pătrunde în generatorul de abur) o constituie infiltrațiile de apă de răcire (apa brută din Dunăre) de la condensator, precum și apa de adaos tratată necorespunzător. La acestea se adaugă factorii mari de concentrare (10^5-10^6) a substanțelor dizolvate, care se pot atinge în crevasă și care pot genera dintr-un mediu, în aparență neagresiv, medii deosebit de agresive.

3. Probele de Incoloy-800 testate timp de 2400 h în apa demineralizată și apa de Dunăre cu *p*H=9,5 formează un strat subțire protector de oxizi, iar în cazul expunerii în soluție conținând 100 g/L NaCl cu *p*H=10,5 se inițiază atacul pitting.

4. Pe probele din SA 508 cl.2 testate în apă demineralizată cu *p*H=9,5 se formează un strat de oxizi uniform, continuu și aderent. Filmul de oxizi format la preoxidare își pierde proprietățile protectoare devenind discontinuu, poros cu tendință de desprindere la testarea în apa de Dunăre cu *p*H=9,5. În cazul expunerii probelor preoxidate de SA 508 cl.2 în soluție conținând 100 g/L NaCl, *p*H=10,5 fără/sau cu depuneri simulate împachetate, filmul de oxizi și produși de coroziune are o grosime apreciabilă și prezintă tendința de stratificare a magnetitei și produșilor de coroziune.

Bibliografie

1. GREEN, S.J., PETER, J. și PAINE, N., Materials Performance in Nuclear Pressurized Water Reactor Steam Generator, Nuclear Technology, **55**, nr. 1, 1981
2. MICU, Fl.I., CERLINCA, L. și ENGI, E.A., Chemical Control Program Assessment for Steam Generators at CANDU Type Cernavodă Nuclear Power Plant - Unit # 1, Cernavodă Nuclear Plant report
3. PATHANIA, R.S. și Mc VEY, E.G., Materials Performance, **19**, nr. 7, 1980, p. 34
4. COMBRADE, P., Corrosion localisse des aciers inoxidables "UNIEUX" Creusot-Loire
5. *** Cernavodă Steam Generators Operating and Maintenance Manual, BWC report # 222-7 505-0 & M, Rev. 1, Ontario, Canada
6. VARTAK, D.G., PRAHBU, L.H., SHAH, G.C., JOSE, C.J. Hot Conditionning of Coolant System and its Evaluation Using Corrosion Coupons in Autoclave, B.A.R.C. - 619
7. *** N.A.C.E. Standard TM - 01 - 71, Test Method autoclave corrosion testing of metals in high temperature water
8. COLLIER, J.C. și KENNEDY, T.D.A. Solute Concentration in Highly Rated High Pressure Steam Generators. I.A. Model for the concentration of Solute Within the Pores of a Magnetite Deposit, AERE-R 7203 United Kingdom Atomic Energy Autority, Harwell, UK, 1972
9. COHEN, P., Heat and Mass Transfer in Porous Deposits With Boiling, WARD-5836, Westinghouse Electric Corporation, Madison, PA., SUA, 1972
10. PÎRVAN, I., Monitorarea fenomenelor de coroziune în circuitul secundar al reactorului CANDU, R.I. nr. 4503/10.12.1994, ICN Pitești
11. SCHUCKTANZ, G., Kerntechnik, **51**, nr. 4, 1987
12. BALAKRISHNAN, P.V., Effect of Condenser Water in-leakage on Steam Generator Water Chemistry, AECL-5849, 1978
13. ASHMORE, C.B., HURDUS, M.H., MEAD, A.P., SILVER, P.J., TOMLINSON, L.,și FINNIGAN, D.J., Concentrating Effects of Simulated Defects Under Boiling Conditions in High Temperature Water, NACE Corrosion, 1987
14. GARNSEY, R., Corrosion of Carbon Steel and Ferritic Alloys in Environment Expected in PWR Steam Generators, NACE, Corrosion, 1983
15. PATHANIA, R.S. și Mc. VEY, E.G., Nuclear Technology, **55**, 1981
16. PARK, J.R., MACDONALD, D.D., Corrosion, 45, nr. 7, 1989
17. RĂDULESCU, M., Stabilirea metodelor de repasivare a componentelor de pe care au fost îndepărtate crustele. R.I. nr. 4407/1994 - I.C.N.

Intrat în redacție: 5 II 1997

SULTANA CIOLAC
ECATERINA VASILESCU
ANCA CIUREA

Coroziunea titanului și a unor aliaje neconvenționale de titan în soluție Ringer

II. Evaluări din teste de lungă durată

C.Z.: 620.191.2

The paper investigates the long term (350-450 hours) corrosion behaviour of Ti, two binary alloys (Ti-15Mo and Ti-32Mo) and two ternary alloys (Ti-5A1-15Mo, Ti-10A1-10Mo) in Ringer's solution of different pH (from 2.64 to 7,53) being accented on their localised corrosion susceptibility. The long term variation of the corrosion potentials, of the dissolution current densities in passive range and to the potential and current gradients which can appar due of the pH change, permitted the estimate of the corrosion rates, material stability in corrosion media and the localised corrosion susceptibility. It results that the corrosion resistance is determined by the passive film composition, the hydrolysis and dissolution capacity of this film and the pH of the solution.

Titanul și aliajele sale sunt folosite ca materiale de implant datorită bunelor proprietăți mecanice, rezistenței ridicate la coroziune și bunei compatibilități cu mediul fiziologic. Deși titanul este folosit ca material de implant de o perioadă lungă de timp, există date foarte puține [1,2] despre stabilitatea sa pe termen lung. După implantarea titanului sau aliajelor sale în corpul uman, stratul protector de oxid se modifică prin faptul că vor fi incorporați în acesta ioni de fosfor, calciu sau siliciu existenți în mediul biologic înconjurător [3]. De asemenea poate apărea coroziune datorită: concentrației neuniforme a oxigenului dizolvat din țesuturile adiacente, interacției mecanice a implantului cu mediul înconjurător, atacului galvanic datorat utilizării de metale diferite la executarea implantului, produșilor de coroziune rezultați care pot modifica *p*H-ul mediului fiziologic etc.

În această lucrare este examinată comportarea la coroziune "in vitro" pe termen lung a titanului, a două aliaje binare de titan Ti-15Mo, Ti-32Mo și a două aliaje ternare Ti-10A1-10Mo punându-se accentul pe susceptibilitatea acestora la coroziune localizată.

Partea experimetală

Din gama soluțiilor asimilabile mediului fiziologic [4-6] s-a selecționat soluția Ringer cu compoziția (g/L): NaCl - 6,80; KCl - 0,40; $CaCl_2$ - 0,20; $MgSO_4.7H_2O$) - 0,2048; $NaH_2PO_4.H_2O$ - 0,1438; $NaHCO_3$ - 2,20; glucoză - 1, al cărui *p*H a fost modificat cu HCl pe intervalul 2,64-7,53.

Compoziția și structura aliajelor sunt prezentate în tabelul 1. Toate aliajele au fost obținute prin topirea în vid; aliajele ternare au fost obținute pe cale aluminotermică. Aceste aliaje posedă caracteristici mecanice foarte bune care le conferă biocompatibilitate metalică [7].

Observațiile experimentale au fost efectuate pe electrozi cilindrici (elaborați din bară metalică de metal sau aliaj turnat și forjat) în soluții stagnante, termostatate la 37 ± 1°C. Electrozii au fost șlefuiți cu hârtie metalografică, degresați, decapați în amestec fluoronitric (cf. ASTM B600-74) spălați cu apă de canal, apă distilată și uscați.

Dr. chim. SULTANA CIOLAC, dr. chim. ECATERINA VASILESCU, ing. ANCA CIUREA, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, București

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ȘI STRUCTURA MATERIALELOR METALICE

Metal, aliaj	% greutate						Structura
	Mo	O	N	Fe	Al	Ti	
Ti	-	0,056	0,045	0,095	2,05	rest	-
Ti-15Mo	15,34	0,140	0,008	0,120	0,05	rest	$\alpha+\beta$
Ti-32Mo	32,10	0,160	0,015	0,160	0,05	rest	β
Ti-10Al-10Mo	11,20	0,086	0,006	0,100	9,36	rest	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-15Mo	14,05	0,130	0,010	0,100	4,65	rest	$\alpha+\beta$

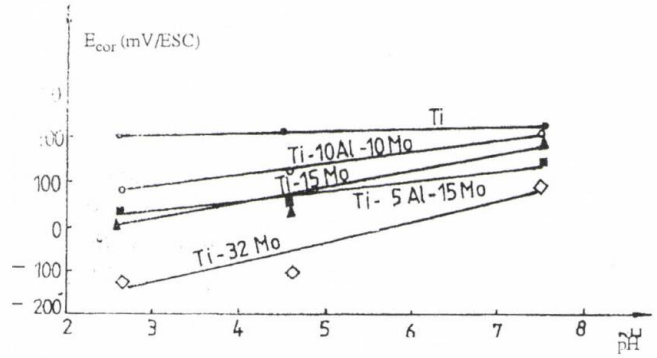


Fig. 1. Dependența potențialelor de coroziune de *p*H-ul soluției Ringer, după 350-450 h de expunere

Soluția Ringer de diferite *p*H-uri s-a preparat din reactivi chimic puri și apă bidistilată. Ajustarea *p*H-ului s-a făcut cu HCl diluat și valoarea acestuia (2,64; 4,54; 7,53) a fost verificată atât la începutul experimentărilor cât și la sfârșitul acestora. Determinările de lungă durată s-au întins pe o perioadă de două săptămâni, circa 350-450 h.

Evaluarea efectelor alierii și a susceptibilității la coroziune localizată s-a efectuat prin raportarea la baza de aliere și modificarea acidității mediului.

Rezultatele obținute provin din teste electrochimice prin care s-au urmărit valorile: variația potențialului de coroziune (E_{cor}) timp de 350-450 h, variația în timp (6 h) a curentului de dizolvare în stare pasivă (ip - t) la potențial controlat (+0,8V/ESC) după ce electrozii au fost expuși în soluția Ringer timp de 350-450 h, gradienții ΔE_{cor} și Δi_p rezultați din modificarea *p*H-ului mediului.

Parametrii electrochimici s-au măsurat folosind o celulă de polarizare unicompartimentată, în care electrodul de lucru a fost poziționat central, electrodul auxiliar de platină lateral și s-a utilizat o capilară Luggin pentru conectarea electrodului saturat de calomel. Celula termostatată la exterior a avut posibilități de control permanent al temperaturii.

Echipamentul de măsurare a inclus: potențiostat tip Wenking, milivoltmetru de impedanță mare Hewlett-Packard și miliampermetru tip DU-20.

Rezultate și discuții

Dependențe Ecor-pH

Variațiile potențialelor de coroziune în funcție de *p*H-ul soluției Ringer aerate după 350-450 h de contact sunt ilustrate în figura 1.

Se observă că pe întreg intervalul de *p*H-uri examinat:

- alierea titanului cu Al și Mo conduce la înnobilarea potențialului de coroziune E_{cor} (datorită faptului că molibdenul are un potențial de coroziune mai pozitiv decât al titanului și astfel va conduce la pozitivarea potențialului de coroziune al aliajelor) în ordinea:

Ti < Ti-10Al-10Mo < Ti-5Al-15Mo < Ti-15Mo < Ti-32Mo

- această înnobilare indică efectul benefic al alierii cu molibden, influența redusă a structurii materialului ($\alpha+\beta$; β).

- panta medie a dreptelor E_{cor} - *p*H este de 13,3 mV/unit. *p*H pentru titan, 44 mV/unit. *p*H pentru aliajele binare și 17 mV/unit. *p*H pentru aliajele ternare.

Dependențele E_{cor}-*p*H prezentate în figura 1 avertizează asupra posibilității de formare a unor pile locale între zone ale suprafeței cu același grad de aerare dar expuse unei modificări de pH (ca urmare a hidrolizei unor produși discreți de coroziune), gradientul de potențial $\Delta E_{cor}(pH)$ putând deveni un factor generator de localizare a atacului coroziv.

Gradientul de potențial $\Delta E_{cor}(pH)$ este prezentat în tabelul 2 și anume acest gradient a fost calculat în raport cu *p*H-minim (2,64) și maxim (7,53) al soluției Ringer.

Se observă că diferența de *p*H a soluției Ringer conduce la valori semnificative ale gradientului $\Delta E_{cor}(pH)$ mai ales pentru aliaje; acest gradient de potențial poate determina modificarea și intensificarea atacului corosiv.

Poziționând valorile E_{cor} pe diagramele corespunzătoare ale sistemelor Ti-H_2O [8], Al-H_2O [9] și Mo-H_2O [10] se constată că:

- după 350-450 h de expunere, potențialele de coroziune ale materialelor examinate se situează pe toate cele trei diagrame în domeniul de stabilitate al apei (aliajele) sau la limita acestuia (titanul); aceasta sugerează existența unor reacții catodice diferite (asociate reacției anodice de oxidare Me-->Me^x+ xe^-) care, în funcție de *p*H-ul soluției pot fi, fie descompunerea apei, fie reducerea oxigenului, fie reducerea hidrogenului;

- valorile E_{cor} pentru Ti în soluție Ringer sunt situate în domeniul de pasivitate al acestuia, în care suprafața este acoperită cu film de oxid TiO_2;

- potențialele de coroziune ale aliajelor se situează pe diagrama Pourbaix a molibdenului în domeniul de pasivitate și de dizolvare al acestuia, respectiv al formării de oxid MoO_2 și de ioni MoO_4^{2-}, deci molibdenul poate avea efect benefic în procesul de pasivare prin formarea de oxid MoO_2 sau din contră conduce la dizolvarea parțială a stratului pasiv datorită incorporării în acesta de ioni MoO_4^{2-} care trec în soluție;

- în cazul diagramei Pourbaix pentru sistemul Al-H_2O se constată că potențialele de coroziune ale aliajelor se situează în domeniul de pasivitate al acestuia cu formare de oxid de tipul: $Al_2O_3.H_2O$ pentru *p*H= 4 - 6,5 și $Al_2O_3.3H_2O$ pentru *p*H = 4 - 8,5; aceasta înseamnă că aluminiul intervine în procesul de pasivare prin acești oxizi și astfel filmul pasiv de pe suprafața aliajelor va conține și oxizi de aluminiu ce se pot solubiliza în funcție de valoarea *p*H-ului.

Dependențe i_p - timp

Curbele de polarizare anodică nu prezintă domeniu de tranziție activ-pasiv, titanul și aliajele sale fiind pasive de la începutul polarizării anodice din cauza fenomenului de pasivare spontană caracteristic

Tabelul 2

VALORILE E_{cor} și ΔE_{cor} INDUSE DE MODIFICAREA *p*H AL SOLUȚIEI RINGER, LA 37°C, DUPĂ CIRCA 350 h

Metal, aliaj	E_{cor}, mV/esc			$\Delta E_{cor}(pH) = E_{cor}^{2,64} - E_{cor}^{7,53}$
	*p*H=2,64	*p*H=4,54	*p*H=7,53	
Ti	-200	-210	-220	20
Ti-10Al-10Mo	-90	-120	-210	120
Ti-5Al-15Mo	-50	-60	-150	100
Ti-15Mo	-40	-50	-200	160
Ti-32Mo	+120	+100	-100	220

acestor materiale și care face ca filmul primar de oxid, preexistent pe suprafață, să fie rezistent și la reducerea catodică. Aliajele prezintă un domeniu de pasivitate foarte larg, mai larg decât al bazei de aliere; acest fenomen poate fi explicat prin conductivitatea redusă a filmului pasiv care nu permite desfășurarea reacției de reducere a apei dar și faptul că în acest domeniu larg de potențial (peste 2000 mV) atât aluminiul cât și molibdenul pot participa la formarea stratului pasiv: aluminiul cu oxizii săi cu grad diferit de hidratare iar molibdenul cu oxizii săi MoO_2, MoO_3 etc.

Curenții de pasivitate (tabelul 3) se mențin constanți pe întreg domeniul de potențial dar s-a observat că aceștia au valorile cele mai mici pentru titan și cele mai mari pentru aliajul binar Ti-15Mo, datorită probabil structurii bifazice ($\alpha+\beta$) a acestui aliaj (aliajul Ti-32Mo are o structură monofazică β). Aliajele ternare au curenți de pasivitate cuprinși între cei ai titanului și ai aliajului binar Ti-32Mo datorită probabil influenței aluminiului și molibdenului asupra formării și dizolvării filmului pasiv.

Pentru a stabili în ce măsură gradienții de potențial ΔE_{cor} favorizează inițierea și funcționarea unor pile locale de coroziune s-a trecut la determinarea gradienților de curent Δi_p ce pot apărea în urma variației *p*H(datorită în special hidrolizei oxizilor de aluminiu sau formării unor compuși de molibden de tipul $HMoO_4^-$). Astfel, după 350 - 450 h de expunere în soluție Ringer la 37°C, electrozii au fost polarizați la potențialul de +800 mV timp de 8 h și s-au înregistrat variațiile curenților de pasivitate; s-a constatat că acești curenți scad foarte mult în primele 30 min de polarizare apoi mult mai lent ajungând la valori aproximative constante după circa 2 h de polarizare; aceste valori constante sunt prezentate în figura 2 în funcție de *p*H.

Tabelul 3

VALORILE i_p ȘI Δi_p INDUSE DE MODIFICAREA *p*H AL SOLUȚIEI RINGER, LA 37°C, DUPĂ CIRCA 350 h

Metal, aliaj	E_{cor}, mV/esc			$\Delta i_p(pH) = i_p^{2,64} - i_p^{7,53}$
	*p*H=2,64	*p*H=4,54	*p*H=7,53	
Ti	2,283	0,210	0,185	0,098
Ti-10Al-10Mo	0,346	0,300	0,160	0,186
Ti-5Al-15Mo	0,294	0,200	0,150	0,144
Ti-15Mo	0,702	0,520	0,520	0,182
Ti-32Mo	0,390	0,300	0,260	0,130

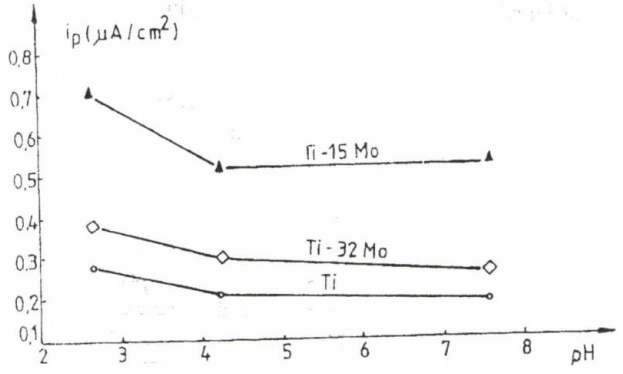


Fig. 2a. Dependenta densităților curenților de dizolvare în stare pasivă de *p*H-ul soluției Ringer după 350 - 450 h de expunere urmate de 2 h polarizare la +800 mV/ESC: a) Ti, Ti-15Mo, Ti-32Mo

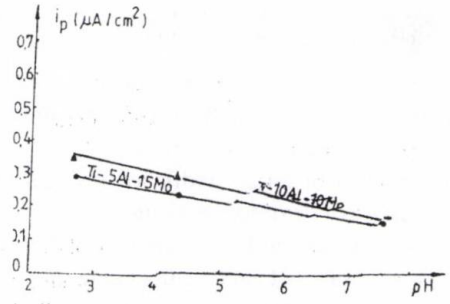


Fig. 2b. Dependenta densităților curenților de dizolvare în stare pasivă de *p*H-ul soluției Ringer după 350 - 450 h de expunere urmate de 2 h polarizare la +800 mV/ESC: b) Ti-10Al-10Mo, Ti-5Al-15Mo

A rezultat:

- o comportare diferențiată a materialelor studiate: Ti și aliajele binare prezintă pe intervalul de *p*H = 2,64 - 4,54 o descreștere a gradientului Δi_p cu 0,0384 μA/cm^2 pentru titan, 0,0957 μA/cm^2 pentru aliajul Ti-15Mo și cu 0,0473 μA/cm^2 pentru aliajul Ti-32Mo, iar apoi pe intervalul 4,54 - 7,53 acest gradient este zero (fig. 2a); în schimb aliajele ternare au un gradient descrescător (fig. 2b) cu o rată Δi_p/ unit. *p*H de 0,0368 μA/cm^2. Din tabelul 3 rezultă că gradienții Δi_p pentru aliaje sunt mai mari decât cei ai titanului datorită fie celor două reacții secundare de oxidare a titanului sau molibdenului fie solubilizării diferite a filmului pasiv la diferite *p*H-uri (solubilitate conferită de oxizii de aluminiu existenți în aceste filme).

Coroborând variațiile i_p - timp cu diagramele de echilibru potențial - *p*H se poate aprecia că în primele ore de contact cu fluidul coroziv viteza de dizolvare a titanului este inferioară celei a aliajelor datorită stabilității filmului său pasiv la variațiile *p*H-ului mediului; aliajele ternare sunt susceptibile la modificările *p*H-ului datorită solubilizării oxizilor de aluminiu existenți în structura filmului pasiv; aliajele binare de asemenea răspund la schimbarea *p*H-ului datorită dizolvării molibdenului.

Totuși vitezele de coroziune la diferite *p*H-uri ale titanului și celor patru aliaje sunt foarte mici și anume se observă în tabelul 4 că toate materialele se încadrează în clasa "perfect stabil". Vitezele de coroziune scad o dată cu creșterea *p*H-ului, iar în soluția cea mai agresivă, de *p*H=2,64 acestea sunt în ordinea:

$$Ti < Ti\text{-}15Mo\text{-}5Al < Ti\text{-}10Mo\text{-}10Al < Ti\text{-}32Mo < Ti\text{-}15Mo$$

Din cele prezentate mai sus rezultă că în cazul folosirii pe durată lungă (circa 20 ani) a acestor aliaje ca implanturi, datorită hidrolizei se induc modificări ale *p*H-ului care conduc la apariția gradienților de potențial și de curent (de tipul celor din tabele 2 și 3) ce pot determina intensificarea locală a coroziunii în condiții restrictive de transport de masă (cum sunt cele din corpul uman).

Tabelul 4

VITEZELE DE PENETRARE (mm/an) ÎN SOLUȚIE RINGER DE DIFERITE *p*H, LA 37°C, DUPĂ CIRCA 350 h

Metal, aliaje	Viteza de coroziune, mm/an			Structură	Calificativ
	*p*H=2,64	*p*H=4,54	*p*H=7,53		
Ti	0,0019	0,0018	0,0016	-	perfect stabil
Ti-10Al-10Mo	0,0029	0,0025	0,0013	α+β	perfect stabil
Ti-5Al-15Mo	0,0025	0,0017	0,0013	α+β	perfect stabil
Ti-15Mo	0,0059	0,0044	0,0044	α+β	perfect stabil
Ti-32Mo	0,0033	0,0025	0,0022	β	perfect stabil

Concluzii

1. Atât titanul cât și aliajele sale binare Ti-Mo și ternare Ti-Mo-Al se autopasivează în soluție Ringer pe domeniul de *p*H=2,64-7,53.

2. Potențialele de coroziune ale aliajelor sunt mai nobile decât cele ale metalului de bază, cel mai înalt fiind cel al aliajului Ti-32Mo, datorită efectului benefic al molibdenului; potențialele de coroziune se activează odată cu creșterea *p*H-ului urmare a solubilizării filmului pasiv.

3. Gradienții de potențial ce pot apărea în urma modficării *p*H-ului pot determina intensificarea coroziunii aliajelor studiate în condiții restrictive de transport de masă.

4. Curenții de dizolvare în stare pasivă variază de asemenea cu *p*H-ul: în cazul aliajelor binare, cel cu structură bifazică $\alpha+\beta$ (aliajul Ti-15Mo) are un gradient de curent mai mare, tocmai datorită acestui factor structural; în cazul aliajelor ternare, cel cu mai mult aluminiu și mai puțin molibden (Ti-10Al-10Mo) este mai susceptibil la schimbarea *p*H-ului, ca urmare a hidrolizei oxizilor de aluminiu prezenți în cantitate mai mare în filmul pasiv.

5. Vitezele de coroziune scad o dată cu creșterea *p*H-ului iar în soluția cea mai agresivă de *p*H=2,64 sunt în ordinea:

$$Ti < Ti\text{-}15Mo\text{-}5Al < Ti\text{-}10Mo\text{-}10Al < Ti\text{-}32Mo < Ti\text{-}15Mo$$

încadrând toate materialele în clasa "perfect stabil".

Bibliografie

1. THULL, R. și PESCH, H.J., Titanium, Proc. of 5th International Conf. on Ti, **2**, p. 1359
2. HOAR, T.P. și MEARS, D.C., Proc. R. Soc., **A 294**, 1966, p. 486
3. SOUTO, R.M. și BURSTEIN, G.T., J. Mat. Sci. Met. in Medicine, **7**, 1966, p. 337
4. MULLER, H.J. și GREENER, E.H., J. Biomed. Mat. Res., **4**, 1970, p. 29
5. FUSAYAMA, T., KATAYORI, T. și NOMOTO, S.J., J. Dent. Res., **42**, 1963, p. 1883
6. ARAGON, P.J. și HULBERT. S.F., J. Biomet. Mat. Res., **6**, 1972, p. 155
7. WILLIAMS, D.J., J. of mat. Sci., **22**, 1987, p. 3421
8. POURBAIX, M., Atlas d'equilibries electrochimiques, Ed. Gauthier-Villars, 1963, p. 217
9. POURBAIX, M., Atlas d'equilibres electrochimiques, Ed. Gauthier-Villars, 1963, p. 171
10. POURBAIX, M., Atlas d'equilibres electrochimiques, Ed. Gauthier-Villars, 1963, p. 175

Intrat în redacție: 5. 01. 1998

CDC ÎN ROMÂNIA !

Fundația americană Citizens Democracy Corps. Inc. contribuie la modernizarea activității CHIMINFORM DATA prin reprezentantul său Domnul Harry L. Atkins, specialist de mare valoare cu o experiență de peste 33 de ani la NASA.

Proiectul este ambițios și urmărește concretizarea condițiilor pentru transferul de tehnologie avansată din întreaga lume prin CHIMINFORM DATA spre întreprinderile chimice și petrochimice românești.

CHIMINFORM DATA s-a angajat cu entuziasm în această acțiune bazându-se pe sprijinul fundației Citizens Democracy Corps. Inc. și pe competența profesională a Domnului Harry L. Atkins, acțiune care se concretizează în oferirea de servicii moderne, pe bază de contracte ferme, incluzând transferul tehnologic către întreprinderile noastre chimice și petrochimice.

BIOTEHNOLOGIE

Procese metilante - X

C.Z.: 577.1

The methylative processes for the antranilic and for the kripto-anthranilic compounds, in which various kinds of L_p (peptidic bound) are involved are presented.

Then are also presented the methylative processes for the kriptoanthranilic compounds containing a meta-diceto-piperazinic structure (instead of para-, as is usually know).

The role of the methylative process in the structural modification of the peptidic bound is also commented.

Betainic structures are also presented as an illustrative type of methylation of the nitrogen atom.

Producerea proceselor metilante în cadrul metabolismului azoternar, ca și în cazul metabolismului cuaternar fundamental (C, H, O, N) reprezintă o categorie de procese foarte importante, însă, în același timp, și foarte dificil de interpretat în toate situațiile. Din acest motiv, precum și din dorință ca asupra concluziilor noastre să nu greveze ipotecile prea multor, dacă, în cele ce urmează, conform unui angajament asumat anterior, nu vom discuta decât situațiile în care gruparea metil este fixată strict la atomul de azot. Există, desigur, procese metilante pe care în acest fel, le vom lăsa în afara acestei discuții, dar avem convingerea că acest sacrificiu este preferabil unei discuții în care să fie prea mult amplificat recursul la probabilitate (înțeleasă stricto sensum ca posibilitate nedemonstrată).

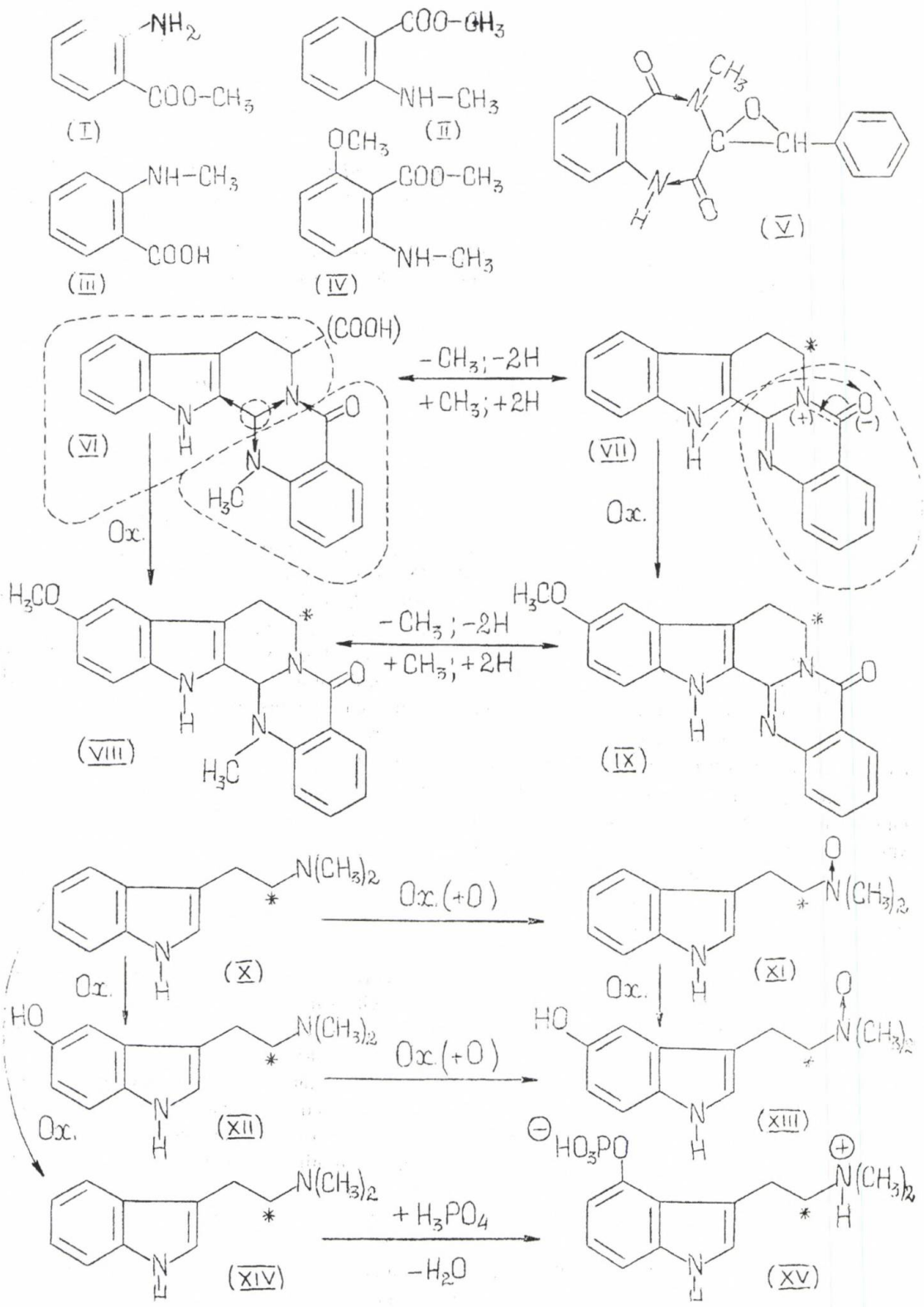
În cele ce urmează vom considera situația unor procese metilante aparținând metabolismului cuaternar ca și metabolismului ternar derivat din acesta (posibilitate deja explicată în numărul trecut).

Totuși, pentru a oferi unitate exemplificării noastre am selecționat procese care au în mod vizibil o anumită convergență, sau, altfel spus, care au în comun o anumită origine biosintetică. Foarte succint exprimat, conținutul figurii 1, ar putea fi: acid antranilic-triptofan.

Compușii prezentați în figura 1 sunt: (I)-antranilat de metil (din uleiul eteric de flori de portocal); (II)-N-metil-antranilatul de metil (din uleiul eteric de mandarine și din tuberculii de Kaempferia ethelae); (III)-acidul N-metil-antranilic (din uleiul eteric de grapefruit); (IV)-2-metil-amino-3-metoxibenzoatul de metil sau damascenina (din uleiul eteric de Nigella damascena): (VI)-ciclopenina (din Penicillium cyclopium); (VI) evadiamina (din Evodia rutecarpa); (VII)-rutecarpina (din Evodia rutecarpa și Hortia arborea); (VIII)-hortiamina (din Hortia arborea); (IX)-hortiacină (din Hortia arborea); (X)-nigerina, (XI)-nigerin-N-oxidul, (XII)-bufotenina și (XIII)-bufotenin-N-oxidul (toate patru din Piptadenia peregrina), (XIV)-psilocina și (XV)-psilocibina (ambele din Psilocybe mexicana).

Alegerea făcută în privința acidului antranilic are în vedere fapul că acest acid, ca și izomerul său *para* (nu însă cel *meta*)joacă un rol foarte important în biochimie unde participă, alături de alți aminoacizi aromatici, la construirea multor compuși naturali cum ar fi alcaloizii și unele antibiotice. Trebuie însă făcută precizarea că în ambele situații acest aminoacid (antranilic) pe care sistemul informațional reprezentat de codul genetic îl exclude, se manifestă în modul cel mai caracteristic în calitatea sa de aminoacid prin participarea la realizarea unor L_P, mai mult sau mai puțin vizibile.

Astfel, în cazul antibioticelor polipeptidice (de regulă ciclice) acidul antranilic formează L_P tipice. De asemenea, formează legături peptidice vizibile și în unele antibiotice mult mai simple, cum este de exemplu ciclopenina din Penicillium cyclopium (un compus antranilo-dicelopiperazinic) unde însă una dintre grupările -NH- ale L_P face obiectul unui proces metilant (este drept că gruparea -NH- este provenită de la cel de al doilea aminoacid). În structurile multor alcaloizi aminoacizii, în general, formează structuri dicetopiperazinice (uneori chiar tricetopiperazinice) pentru ca pornind pe această cale, să se ajungă la structuri, din care treptat, elementele caracteristice unităților aminoacide să dispară sau să fie mascate


(I)
(II)
(III)
(IV)
(V)
(VI)
(VII)
(VIII)
(IX)
(X)
(XI)
(XII)
(XIII)
(XIV)
(XV)
$-CH_3; -2H$
$+CH_3; +2H$
Ox.
Ox.(+O)
$+H_3PO_4$
$-H_2O$

prin reacţii atipice. Ceva în acest sens va putea fi observat şi în cazul celor patru compuşi pentaciclici prezentaţi în cadrul figurii 1. Trebuie să precizăm faptul că în figura 1 am prezentat trei tipuri de compuşi: a) compuşi antranilici; b) compuşi antranilo-triptofanici; c) compuşi triptofanici, din dorinţa de a face un colaj tematic biochimic pe tema acidului antranilic (evident în limitele subiectului dat - procesele metilante). Atunci când vorbim despre un colaj tematic biochimic având ca obiect acidul antranilic avem în vedere faptul că, de fapt, cel de al doilea compus de bază (triptofanul) este în realitate urmaşul biosintetic tot al acidului antranilic. Triptofanul este sintetizat pornindu-se tocmai de la acidul antranilic. Să examinăm prin urmare prima grupare de compuşi, gruparea compuşilor antranilici propriu-zişi. Dacă am înlocui atomul de N printr-unul de O am putea vorbi despre o grupă a derivaţilor salicilici.

În situaţia de faţă însă pentru a sublinia similitudinea am putea spune că este vorba de o grupare a derivaţilor N-salicilici, aşa cum anterior am mai vorbit şi despre o grupare a derivaţilor N-flavonici. Acest lucru îl facem în vederea considerării ideii de trecere de la metabolismul ternar fundamental (C,H,O) la cel cuaternar fundamental (C,H,O,N) pe calea inserţiei atomului de N prin reacţia moleculei NH_3 cu grupele -OH şi >C=O aşa cum am mai arătat în alte părţi unde am şi prezentat respectivele CL (coduri Lynene) pentru descrierea procesului acetogeninic [1]. Aşa cum se poate constata toţi compuşii grupei: (I), (II), (III), (IV) şi (V) sunt derivaţi antranilici toţi sunt metilaţi, primul şi ultimul nu sunt însă metilaţi la atomul de azot antranilic. Dacă vom privi lucrurile din punctul de vedere al formării L_P am putea spune că există anumite specializări interdictive ale procesului metilant. Astfel, în cazul compusului (I) procesul metilant este un interdictor categoric al formării unei legături peptidice prin participarea grupei carboxilice. Cu alte cuvinte, în această situaţie, compusului (I) îi va rămâne, din punctul de vedere al încatenării polipeptidice, numai rolul de element carboxi-terminus. Prin simetrie, în cazul compusului (III), pentru o structură polipeptidică normală, compusului nu îi va rămâne altă poziţie decât aceea de structură amino-terminus a catenei polipeptidice. Desigur, s-ar putea obiecta în această situaţie, că există şi L_P care sunt N-metilate, dar acestea sunt specifice nu structurilor polipeptidice normale ci structurilor modificate ale antibioticelor în care tocmai caracterul nefiresc al structurii asigură eficienţa de armă împotriva tipului natural de structură proteică. Poate că ar fi cazul să subliniem paralelismul cu procesul metilant al modificării în cazul acizilor nucleici şi să facem observaţia că rolul proceselor metilative este mult mai general aşa cum se manifestă el în multe alte metabolisme (cum ar fi de exemplu cel al formării ligninelor). În ceea ce priveşte structura compuşilor (II) şi (IV) continuând pe linia aceluiaşi raţionament asupra formării structurilor polipeptidice prin L_P putem observa că aceştia nu mai pot fi inscriptibili într-un proces de edificare a unei structuri polipeptidice. Maximum de participare a unor asemenea compuşi ar fi o situaţie extrem de particulară. Este foarte probabil ca apariţia unor asemenea molecule să aibă semnificaţia unui semnal de întrerupere a sintezei polipeptidice aşa cum compuşii metilaţi la ambele grupe (-COOH şi -OH fenolică) din cazul depsidelor şi tridepsidelor par să aibă [2]. În sprijinul acestei idei vine şi analogia structurală salicilat-antranilat precum şi caracterul arhaic al sintezelor depsidică şi depsidonică şi cel al antranilatului (pe care evoluţia practic l-a abandonat ca aminoacid constitutiv proteic, eliminându-l din procesul evolutiv al codificării genetice). În fine, compusul (V) ca şi compusul (I) nemetilat la atomul de azot antranilic este un compus extrem de important în multe privinţe şi trebuie considerat o autentică fosilă biochimcă, semnificaţia structurii sale fiind foarte importantă. Cele mai importante particularităţi structurale ale compusului sunt următoarele:

1. Este un compus ciclodipeptidic, adică dicetopiperazinic, ceea ce pledează pentru vechimea metabolismului căruia îi aparţine, dicetopiperazinele fiind asociate începutului sintezei peptidice la scara evoluţiei.

2. Este un derivat peptidic al acidului antranilic, situaţie, de asemnea, specifică începuturilor metabolismului polipeptidic (şi care ulterior a renunţat la acest aminoacid.

3. Este un derivat N-metilat (asa cum se întâmplă cu glicolul şi L-valina în structura unui antibiotic diantranilic - actinomicina C în a cărui structură mai surprindem şi coexistenţa L_P cu L_E drept urmare a marii vechimi a procesului de sinteză a acelui compus) care însă ocoleşte structura antranilică.

4. Procesul metilativ fortează stabilirea şi stabilitatea L_P la a cărei formare participă. În legătură cu acest ultim element structural trebuie subliniat faptul că nemetilarea atomului de azot ar fi drept consecinţă la început stabilirea unei L_H între atomul de H al grupei >NH peptidic şi atomul de O epoxidic urmată de fixarea definitivă şi formarea unei grupe -OH, dar în acelaşi timp a unei legături duble >C=N. O asemenea legătură dublă ar fi oferit punctul cel mai favorabil desfacerii ciclului dicetopiperazinic (cel mai posibil în mod hidrolitic aşa cum se întâmplă foarte frecvent cu structurile eniminice).

5. În fine, ultima trăsătură a acestui compus și poate cea mai șocantă o constituie structura celui de al doilea aminoacid (și căruia îi aparține în mod formal gruparea metilică). Acest aminoacid, dacă vom face abstracție de procesul metilativ al cărui rol stabilizator l-am precizat mai sus este de fapt un α-epoxiamino acid, ceea ce constituie o raritate indiscutabilă. Este derivatul aminic (protejat prin formarea structurii epoxidice) al acidului fenil-hidroxi piruvic. Adică este un acid piruvic în care la grupa CH_3 un atom de H este substituit printr-o grupare fenil, iar un altul printr-o grupare -OH (care apoi generează o structură epoxidică, cedând atomul de H al grupei -OH către gruparea carbonilică vecină, care, de altfel, devine la rândul său grupare -OH fiind apoi eliminată prin reacția cu o moleculă de NH_3 în favoarea unei grupe -NH_2).

În fine, acest aminoacid, care de fapt este în același timp și un cetoacid, pare, în calitatea sa de fosilă biochimică să fie o întruchipare a însuși procesului transaminării (așa cum ar fi decurs el la începuturile evoluției sale). Totuși pentru a reveni la rolul grupării metil am putea spune că această grupare constituie cheia stabilității acestui compus. Nu ar fi exclus ca scindarea hidrolitică a structurii epoxidice să fie la originea efectului metabolic al antibioticului și să conducă la eliberarea NH_2-CH_3 într-o anumită circumstanță metabolică în care acest fapt să aibă consecințe catastrofale asupra organismului țintă (probabil unul bacterian dacă ținem cont de originea fungică a compusului).

Înainte de a trece la discuția celei de a doua categorie de compuși (antranilo-triptofanici) dorim să facem o anumită observație în legătură cu derivații triciclici diantranilici din plante (cinabarina, acidul cinabarinic și tramesanguină) și din microorganisme (actinomicinele). În toți acești compuși gruparea-NH_2 este implicată sever în formarea structurilor heterociclice în timp ce grupării -COOH îi rămâne libertatea de reacție cea mai deplină. Această libertate de reacție va fi fructificată pe deplin prin formarea unei legături esterice care, împreună cu legăturile peptidice, participă la formarea structurilor, să le spunem peptidice, caracteristice. În acest sens ar fi poate cazul să ne punem problema posibilei sinteze a actinomicinei prin sinteza heterociclului după ce gruparea -COOH antranilică ar fi participat deja la formarea structurii ciclopeptidice. De altfel, acest model sintetic prin cuplajul asimetric al părților simetrice nu este unul foarte rar, nivelul scăzut al potențialului informațional al taxonului făcând foarte posibilă o asemenea sinteză caracterizată prin simplitatea sa vizibilă. Poate că acest aspect al reactivității acidului antranilic dinferit de comportarea curentă a celorlalți aminoacizi (i.e. α-aminoacizii) ține de faptul că spre deosebire de aceștia în cazul acidului antranilic procesul decarboxilării decurge ceva mai greu, poziția celor două grupe (-COOH și -NH_2) în cazul acidului antranilic exercitând un efect reciproc de stabilizare al cărui consecință importantă este deci disponibilitatea sporită a grupării -COOH de a reacționa în modul caracteristic.

În ceea ce privește seria compușilor (VI), (VII), (VIII) și (IX), adică seria compușilor antranilo-triptofanici, credem că nu comitem o eroare dacă admitem faptul că primul termen este, ca și următorii trei, prezent în Hortia arborea. Cum compușii (VI) și (VII), susceptibili de a forma o serie genetică, se găsesc în același taxon, Evodia rutecarpa, iar compușii (VII), (VIII) și (IX) sunt prezenți în Hortia arborea, este deci foarte posibil ca și compusul (VI) să se găsească și el în Hortia arborea, deși literatura nu consemnează încă acest fapt. Oricum, în cele ce urmează vom porni de la această supoziție ca bază de discuție, rămânând ca viitorul să confirme sau nu corectitudinea presupunerii noastre. Cel puțin în cazul compușilor (VII) și (IX), prezenți ambii în același taxon (Hortia arborea) este foarte posibil să existe o legătură biosintetică, în sensul că hortiacina, compusul (IX), ar putea proveni din rutecarpină, compusul (VII), printr-un proces de hidroxilare nucleară urmat de metilarea grupării -OH fenolice astfel formate. În mod paralel se pune și problema formării derivaților nemetilați, adică a formării compusului (VIII) din compusul (VI). Acest tip de structură hidroxitriptofanică, întâlnită în compușii (VIII) și (IX) este suficient de frecventă în natură și din acest motiv formarea sa (global) metoxilativă a fost prezentată în figura 1 prin săgeți unidirecționale care sugerează sensul sintezei. În privința legăturilor dintre compușii (VI) și (VII) dar și (VIII) și (IX) am preferat utilizarea săgeților amficefale, deși convingerea noastră este că procesele decurg în sensurile (VI)—>(VIII) și (VIII)—>(IX) printr-un proces demetilant urmat de unul oxidativ. În privința acestor compuși sunt de făcut câteva observații.

(Observațiile vor fi prezentate în Revista de Chimie nr. 4 / 1998).

AZUR Company

PRODUCES AND SELLS:

- synthetic resins
  - alkyd
  - melamine
  - indenes
  - carbamide
  - vinyl - acryl
- primers, dyes, enamels and lacquers
  - wood and metal
  - construction
  - furniture finishing: glassy, mat and silky
  - road markings
  - acryl-polyurethane types for cal metallic dyes
- Putties and thinners
- Soaps
- Glass fibre reinforced polyesters
- By cash payment discount will be granted

TIMIȘOARA

1-3, Constructorilor B-v.
1900, Timișoara, Romania
Phone: (004) 056/222139; 208250
Fax: (004) 056/222179
Telex: 71202

Economisiţi timp şi bani!

Ustensile şi aparatură de laborator dintr-un singur loc!

de exemplu

- *pipete; biurete*
- *pahare cilindrice*
- *flacoane Erlenmeyer*
- *cutii Petri; capilare*
- *pâlnii; cuve fotometrie*
- *spatulă-lingură; penseta*
- *ustensile din plastic medicale şi de unica folosinţă*
- *pipete digitale; dispensere*
- *tuburi din cauciuc, plastic*
- *stative; cleşti baloane, biurete*
- *pH-metre; conductometre*
- *balanţe; centrifugi; termostate*
- *etuve; incubatoare; sterilizatoare*
- *bai de apă; aparate de scuturare*
- *agitatoare magnetice; plăci incălzire*
- *termometre; liofilizatoare; microscoape*
- *cromatografie de lichide, de gaze şi in strat subtire*
- *polari- şi refractometre; spectrofluorimetre*
- *spectrofotometre VIS, UV-VIS, UV-VIS-NIR*
- *spectrometre de absorbţie atomică, ICP*

şi altele

Solicitaţi catalogul nostru în limba română!

ABL&E–JASCO® ROMÂNIA

Comerţ şi Servicii S.R.L.
str. Fîntînele 30 • 3400 Cluj-Napoca
Telefon/fax: 064-187426 • E-mail ablerom@re.ro

CHIMINFORM DATA S.A.

E 1446 FF
8 000000 557353

Aprilie 1998, vol. 49
Chem. Abs.
RCBUAU 49 (4)-1998
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

4 '98

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

București • România

martie 1998
vol. 49, pag. 237-316
Chem. Abs.:
RCBUAU 49 (4) 237-316 (1998)
ISSN 0034-7752

4

COLEGIUL DE REDACŢIE :
PETRU FILIP (preşedinte); MIHAI FLORESCU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN; FLORIN T. BADEA; GEORGE BAIULESCU; OLIMPIU BLEJAN; ŞTEFAN DOGARU; PETER GLÜCK; IONEL HAIDUC; SILVIU ISTRĂTESCU; VALERIU V. JINESCU; GHEORGHIŢA JINESCU; DUMITRU MARGHITA; NELIA MIHĂILĂ; IOAN OPRIŞ; MARIUS PECULEA; NICOLAE POPOVICI; IOAN PREJMEREANU; CONSTANTIN ROIBU; WALTER SCHMIDT; SEVER ŞERBAN; FELICIA TURCU; RODICA VÎLCU; IOAN ZGÂIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

CAROLINA HAGIU, GETA CIUPITU şi N. APOSTOLESCU	241-244	Cercetarea procesului de obţinere a sulfatului de amoniu din fosfoghips
DANIELA ŞUTEU, DOINA BÎLBĂ şi A. NACU	245-248	Studiu experimental privind posibilitatea de eliminare a coloranţilor reactivi din apele reziduale utilizând răşini schimbătoare de ioni
I. SANDU, N. CALU, ILEANA POPESCU-CIOCÎRLIE şi IRINA CRINA ANCA SANDU	249-260	Obţinerea şi caracterizarea unor forme active de MnO_2 cu structură de bandă I. Analiza reactivităţii prin termeni structurali
ECATERINA OPREA şi C. ANDREI	261-263	Efectul antioxidant al vitaminelor II.Vitamina E - antioxidant pentru polietilenă
G. BRĂTULESCU	264-267	Sinteza unor derivaţi ai 4,4'-bis (arilmetoxi) azoxibenzen, potenţiale cristale lichide, prin cataliză de transfer de fază
S.A.CIUREANU şi EUGENIA DONIGA	268-273	Obţinerea electrolitică a aliajelor amorfe CoFeP şi CoFeMP
M. CONTINEANU şi LUMINIŢA ISAC	274-278	Cinetica dispariţiei termice a speciilor radicalice formate la radioliza acidului selenios
N.D. TOTIR, CECILIA LETE şi CRISTINA NENU	279-284	Studiul influenţei densităţii de curent asupra cuplării reductive a acetonei
CORNELIA CROITORU, FLOAREA POP şi V. STANCIU	285-289	Modelarea transferului de masă la adsorbţia selectivă a oxigenului din aer pe cărbune sită moleculară
L. MOCANU şi V. MARINOIU	290-307	Un model matematic de conducere pentru procesul de cracare catalitică
BIOTEHNOLOGIE M. ZAMFIR	308-314	Procese metilante. X

Anunţuri 244, 248, 267, 284 • Documentare 315

CONTENTS

CAROLINA HAGIU, GETA CIUPITU, N. APOSTOLESCU
Research on the Process for Ammonium Sulphate Production from Phosphogypsum 241

DANIELA ŞUTEU, DOINA BÎLBĂ, A. NACU
An Experimental Study regarding the Possibility to Eliminate the Reactive Dyes from the waste Waters, Using Ion Exchange Resins 245

I. SANDU, N. CALU, ILEANA POPESCU-CIOCÎRLIE, IRINA CRINA ANCA SANDU
Preparation and characterization of Some Active MnO_2 Forms Having a Band Structure. I. Reactivity Analysis by Structural Terms 249

ECATERINA OPREA, C. ANDREI
Vitamins Antioxidating Effect II. Vitamin E - Polyethylene Antioxidant 261

G. BRĂTULESCU
The Synthesis of Some 4,4'-bis (Arylmethoxy) Azoxybenzene Derivatives, Potential Liquid Crystals, by Phase Transfer Catalysis 264

S.A CIUREANU, EUGENIA DONIGA
The electrolytical Preparation of Amorphous CoFeP and CoFeMP Alloys 268

M. CONTINEANU, LUMINIŢA ISAC
Thermal Disappearance kinetics of the Radical Species Made in the Selenoius Acid radiolysis 274

N.D. TOTIR, CECILIA LETE, CRISTINA NENU
A Study on the Current Density Influence upon Acetone Reductive Coupling 279

CORNELIA CROITORU, FLOAREA POP, V. STANCIU
Mass Transfer Modelling during the Air Oxygen Selective Adsorption on Molecular Sieve Carbon 285

L. MOCANU, V. MARINOIU
A Mathematical Management Model for the Catalytic Cracking Process 290

M. ZAMFIR
Biotehnologie. Methylating Process. X. 308

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

CAROLINA HAGIU, GETA CIUPITU, N. APOSTOLESCU
L'étude du processus d'obtention du sulphate d'ammonium par posfogyps 241

DANIELA ŞUTEU, DOINA BÎLBĂ, A. NACU
L'étude experimental concernant la possibilité d'exclusion des colorants reactifs obtenus dans les eaux residuelles en utilisant des resins changeantes d'ions 245

I. SANDU, N. CALU, ILEANA POPESCU-CIOCÎRLIE, IRINA CRINA ANCA SANDU
L'obtenir et la caractérisation de quelques formes actives de MnO_2 avec une structure de bande. I. L'analyse de la réactivité par des termes structurales 249

ECATERINA OPREA, C. ANDREI
L'effect antioxidant des vitamines II. La vitamine E-antioxydante pour la poliethylène 261

G. BRĂTULESCU
La synthèse de quelques dérivés du 4,4'-bis (arilmethoxi) azoxybenzene, possibles cristales liquides par la catalyse de transfert de phase 264

S.A CIUREANU, EUGENIA DONIGA
L'obtenir electrolytique des alliages amorphes CoFeP et CoFeMP 268

M. CONTINEANU, LUMINIŢA ISAC
La cinétique de la disparition thermique des espèces radicaliques formées à la radiolyse de l'acide selenios 274

INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR

N.D. TOTIR, CECILIA LETE, CRISTINA NENU
L'etude de l'influence de la densité de courant sur l'accouplement réductive de l'acétone 279

CORNELIA CROITORU, FLOAREA POP, V. STANCIU
Le modelage du transfert de masse à l'adsorbtion sélectif de l'oxygène d'air sur le charbon tamis molécularies 285

L. MOCANU, V. MARINOIU
Un modèle mathématique de diriger le processus de craquage catalitique 290

M. ZAMFIR
Des processus méthylantes. X. 308

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

CAROLINA HAGIU, GETA CIUPITU, N. APOSTOLESCU
Untersuchung des Prozesses zur Erzielung von Ammoniumphosphat aus Phosphogips 241

DANIELA ŞUTEU, DOINA BÎLBĂ, A. NACU
Versuchsstudium zur Ausschliessungsmöglichkeit der reaktiven Farbstoffe aus Abwässern unter Verwendung von ionenaustauschenden Harzen 245

I. SANDU, N. CALU, ILEANA POPESCU-CIOCÎRLIE, IRINA CRINA ANCA SANDU
Erzielung und Charakterisierung mancher aktiven Formen von MnO_2 mit Bandstruktur I. Analyse der Reaktivität durch strukturelle terme 249

ECATERINA OPREA, C. ANDREI
Antioxydationswirkung von Vitaminen. II. Vitamin E - Antioxydationsmittel für Polyäthylen 261

G. BRĂTULESCU
Synthese von Derivaten, potentiellen Flüssigkristallen, des 4,4'-bis (Arylmethoxy) azoxybenzols durch Phasenübergangskatalyse 264

S.A CIUREANU, EUGENIA DONIGA
Elektrolytische Erzielung von amorphen Legierungen CoFeP und CoFeMP 268

M. CONTINEANU, LUMINIŢA ISAC
Kinetik der thermischen Verschwindung von bei der Radiolyse der Selensäure gebildeten Radikalspezies 274

N.D. TOTIR, CECILIA LETE, CRISTINA NENU
Studie zum Einfluss der Stromdichte auf die Reduktionskopplung von Azeton 279

CORNELIA CROITORU, FLOAREA POP, V. STANCIU
Modellierung des massenübergangs bei der selektiven Luftsauerstoffadsorption an der Molekularsiebkohle 285

L. MOCANU, V. MARINOIU
Ein mathematisches Führungsprozess für den katalytischen Verkrackungsprozess 290

M. ZAMFIR
Biotehnologie. Methylierende Prozesse. X. 308

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

vă oferă:

PRODUSE CHIMICE:

policlorură de vinil (suspensie şi granule);
oxoalcooli (octanol,n-butanol iso-butanol);
solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform);
hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi);
apă oxigenată ;
polieteri, polioli;
produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide,fungicide, erbicide şi acaricide);
produse pentru tratarea seminţelor;
ambalaje COEx pentru pesticide (0,5; 1; 5 litri).

MATERIALE DE CONSTRUCŢII:

RAMPLAST 2000 - profile pentru ferestre şi uşi din PVC
OLTPAN - panouri tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan)
PANPLAST - panouri din PVC

TÜV CERT
ISO 9001
12 100 8304

OLTCHIM S.A.
Str.Uzinei nr.1, Rm.Valcea, 1000, ROMANIA
Tel: 050/736191...5; Fax: 050/735030; Telex: 48271, 48272

CAROLINA HAGIU
GETA CIUPITU
NICOLAE APOSTOLESCU

Cercetarea procesului de obținere a sulfatului de amoniu din fosfoghips

C.Z.: 661.522

The results obtained by the study of the influence of the temperature and initial concentration of the ammonium carbonate on the process of $(NH_4)_2SO_4$, obtaining from phosphogypsum are presented.
The kinetical curves for t=22-65°C and $\bar{x}_{(NH4)2CO3}$ = 0,093; 0,1425; 0.2488 are experimentally drawn.
By the processing of the experimental data the conclusion was drawn that the rate of the overall process is determined by the transfer through the liquid phase which was also supported by the verification of the mathematical model of the process.

Utilizarea materiilor prime fosfatice în industria acidului fosforic și a îngrășămintelor minerale determină obținerea unor importante cantități de fosfoghips, deșeu ce provoacă poluarea mediului ambiant și, prin depozitare, scoaterea din circuitul agricol a importante suprafețe de teren. Cercetarea posibilităților de valorificare a fosfoghipsului, respectiv de elaborare de tehnologii cu circuit închis, ecologice, este o problemă deosebit de importantă. Fosfoghipsul conține, sub formă de $CaSO_4$, întrega cantitate de sulf utilizată ca materie primă. Una din variantele posibile de valorificare a fosfoghipsului este recuperarea sulfului sub formă de sulfat de amoniu. Metodele de obținere a sulfatului de amoniu din fosfoghips descrise în literatură [1-5] relevă posibilitatea tratării suspensiei de fosfoghips cu NH_3 și CO_2, sau cu soluții de $(NH_4)_2CO_3$, cu obținerea de soluții $(NH_4)_2SO_4$, $CaCO_3$ sau CaO.

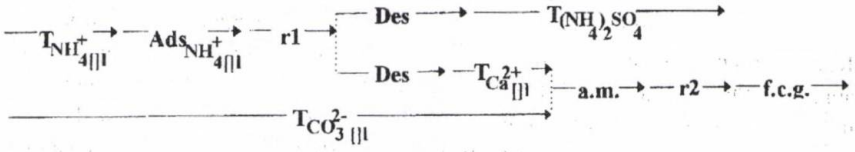
În această lucrare se prezintă rezultatele cercetării procesului de dublu schimb dintre $CaSO_4$ și $(NH_4)_2CO_3$, în scopul obținerii de $(NH_4)_2SO_4$ din fosfoghips. Se determină experimental influența temperaturii și a concentrației soluției de carbonat de amoniu.

Partea experimentală

Procesul de dublu schimb dintre $CaSO_4$ și $(NH_4)_2CO_3$ se desfășoară ca proces tip adsorbție-reacție chimică-formare și creștere de germeni [6]. Ecuația caracteristică a procesului este:

$$[CaSO_4 * 2H_2O + A^{II}]_s + [(NH_4)_2CO_3 + H_2O] \text{--->} \{[CaCO_3]_s + [(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2CO_3 + H_2O]_l\}_{susp.}$$

Mecanismul procesului este prezentat în schema:



unde:

r1: $NH_4^+ + CaSO_4 \text{--->} (NH_4)_2SO_4 + Ca^{2+}$

r2: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \text{--->} CaCO_3$

Prof. dr. ing. CAROLINA HAGIU, ing. GETA CIUPITU, ing. NICOLAE APOSTOLESCU,
Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași, Facultatea de Chimie Industrială

Modelele de bilanț de masă, stabilite pe bza relațiilor de definiție a gradului de transformare a $CaSO_4$, η_{CaSO4}, sunt redate prin ecuațiile 1 și 2:

Faza lichidă:

$$\begin{aligned} m_{(NH_4)_2CO_3} &= m^0_{[]s} \cdot \left(R \cdot \bar{x}^0_{(NH_4)_2CO_3} - 0.75 \cdot \bar{x}^0_{CaSO_4} \cdot \eta_{CaSO_4}\right) \\ m_{(NH_4)_2SO_4} &= 0.97 \cdot m^0_{[]s} \cdot 0.75 \cdot \bar{x}^0_{CaSO_4} \cdot \eta_{CaSO_4} \\ m_{H_2O} &= m^0_{H_2O} \\ \hline m_{(NH_4)_2CO_3} &= m^0_{[]s} \cdot \left(R \cdot \bar{x}^0_{(NH_4)_2CO_3} - 0.75 \cdot \bar{x}^0_{CaSO_4} \cdot \eta_{CaSO_4}\right) \end{aligned} \quad (1)$$

Faza solidă:

$$\begin{aligned} m_{CaSO_4} &= m^0_{[]s} \cdot \bar{x}^0_{CaSO_4} \cdot \left(1 - \eta_{CaSO_4}\right) \\ m_{CaCO_3} &= 0.735 \cdot m^0_{[]s} \cdot \bar{x}^0_{CaSO_4} \cdot \eta_{CaSO_4} \\ m_{A^{\cdot\cdot}} &= m^0_{A^{\cdot\cdot}} \\ \hline m_{[]s} &= m^0_{[]s} \cdot \left(1 - 0.265 \cdot \bar{x}^0_{CaSO_4} \cdot \eta_{CaSO_4}\right) \end{aligned} \quad (2)$$

Pe baza ecuațiilor de bilanț se stabilește relația pentru calculul gradului de transformare (3):

$$\eta_{CaSO_4} = \frac{R \cdot (\bar{x}^o_{NH_3 lib} - \bar{x}_{NH_{33} lib})}{0,25 \cdot \bar{x}^o_{CaSO_4} \cdot (1 + 1,06 \cdot \bar{x}_{NH_3 lib})} \quad (3)$$

Din punct de vedere cinetic, procesul se desfășoară după modele macrocinetice de transfer, transformare sau combinat - formare și creștere de germeni de fază solidă. Considerând că procesul se desfășoară la temperaturi de peste 45°C, când reacțiile chimice nu sunt determinante de viteză și în condiții care permit formarea și creșterea de germeni de $CaCO_3$ cu proprietăți bune de spălare și filtrare, viteza procesului global va fi determinată de un proces de transfer prin faza lichidă. Modelul matematic al procesului în aceste condiții, pentru un regim izoterm și reactorul cu amestecare perfectă, stabilit pe baza modelului granulei are forma [6]:

$$\tau = \frac{5 \cdot \rho^* \cdot V^0_{[]l} \cdot R}{3 \cdot K_T} \cdot \left[(1 - \eta_{CaSO_4})^{-\frac{2}{3}} - 1\right] \quad (4)$$

Rezultate și discuții

Scopul cercetării experimentale a procesului de dublu schimb este determinarea influenței specifice a temperaturii asupra vitezei procesului global și verificarea modelului matematic propus.

Determinările experimentale au fost realizate într-un reactor cu agitator tip elice, cu 115 rot/min, termostatat și prevăzut cu ștuțuri de măsurare a temperaturii, de alimentare cu reactanți și de preluare a probelor. Experimentările au fost efectuate utilizând fosfoghips preluat din haldă, cu compoziția $\bar{x}_{CaT} = 0,2336$, ($\bar{x}_{CaSO4} = 0,7942$), $\bar{x}_{H2O} = 0,1557$, $\bar{x}_{H3PO4} = 0,0197$, $\bar{x}_{A^{\cdot\cdot}} = 0,0304$.

S-au utilizat soluții de carbonat de amoniu cu următoarele concentrații: 9,34%, 14,25% și 24,88%; raportul fazelor R = m^o_l / m^o_s a fost astfel calculat încât să se mențină un raport stoechiometric $n^o_{(NH4)2CO3}$ / n^o_{CaSO4}.S-au determinat curbele cinetice (η–τ) pentru următoarele temperaturi: 22, 46 și 65°C. Rezultatele experimentale sunt prezentate, parțial, sub forma curbelor cinetice în figura 1.

Pentru stabilirea influenței specifice a temperaturii, rezultatele experimentale se prelucrează sub forma diagramei din figura 2, și se calculează valorile energiilor de activare. Pentru t < 46°C se obține E_a > 10000 cal/mol, iar pentru t > 46°C energia de activare are valori cuprinse între 3000-6000 cal/mol. Aceasta demonstrează că la temperaturi mai mari de 46°C reacțiile chimice nu sunt determinante de viteză și viteza procesului global este determinată, cel mai probabil, de un proces de transfer prin faza lichidă. Verificarea modelului matematic transfer prin faza lichidă (4) se realizează prin prelucrarea datelor experimentale și reprezentarea dependenței specifice $F(\eta)$ - τ în figura 3, unde $F(\eta) = (1-\eta)^{-2/3} - 1$.

Se constată că în condițiile de experimentare prezentate, procesul se desfășoară după modelul matematic propus.

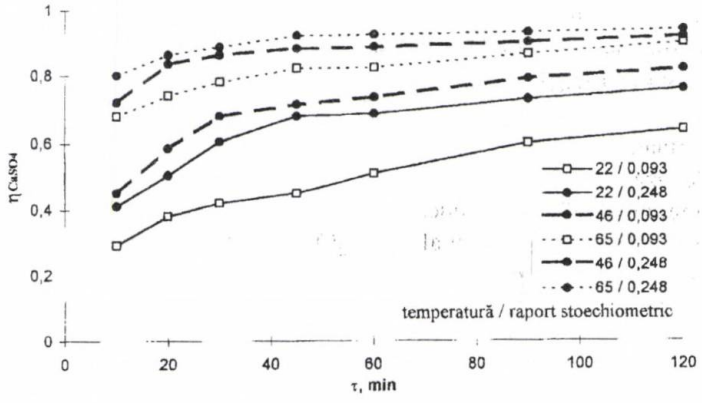


Fig. 1. Curbele cinetice n_{CaSO4}-τ

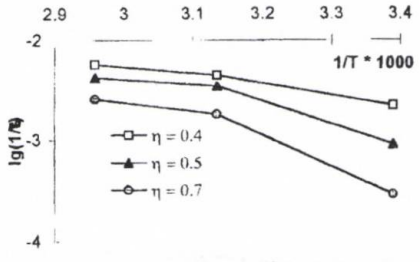


Fig. 2. Dependența lg 1/τ - 1/T

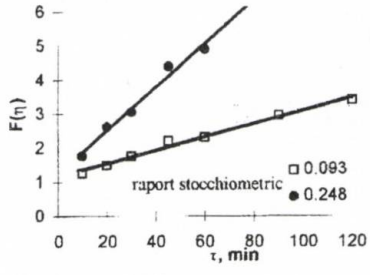


Fig. 3. Dependența specifică $F(\eta)$ - τ

Concluzii

Se prezintă rezultatele cercetării teoretice și experimentale a procesului de dublu schimb:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \Longleftrightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$$

Se stabilesc modelele de bilanț de masă, relația pentru calculul η_{CaSO4} și modelul matematic cel mai probabil.

S-au determinat experimental curbele cinetice pentru următoarele condiții: t = 22, 46 și 65°C, $\bar{x}^{o}_{(NH4)2CO3}$ = 0,093, 0,1425, 0,2488, raport stoechiometric $n^{o}_{(NH4)2CO3} / n^{o}_{CaSO4}$, τ = 10÷120 min.

Prin prelucrarea datelor experimentale se constată că:

- pentru toate concentrațiile soluțiilor de carbonat de amoniu, gradul de transformare a $CaSO_4$ crește rapid în primele 20-30 min. Creșterea timpului de staționare peste 40 min nu modifică esențial valorile gradelor de transformare;

- creșterea temperaturii și a concentrației soluției de carbonat de amoniu determină creșterea valorilor gradelor de transformare;

- la temperaturi mai mari de 46°C, energia de activare are valori cuprinse între 3000-6000 cal/mol, deci viteza procesului global va fi determinată de un proces de transfer prin faza lichidă. Această concluzie este confirmată prin verificarea modelului matematic al procesului, stabilit pentru condițiile: regim izoterm, reactor cu amestecare ideală, transfer prin faza lichidă determinant de viteză.

Notații

a.m. - amestecare moleculară;

T_{Ai} - transfer component A_i;

Ads, Des - procese elementare de adsorbție, respectiv desorbție;

f.c.g. - formare și creștere de germeni;

m_{Ai} - masa componentului A_i;

$R = m^{o}_{l} / m^{o}_{s}$ - raportul fazelor lichid și solid;

$\bar{x}_{Ai}$ - fracția masică a componentului A_i;
η_{CaSO4} - grad de transformare a $CaSO_4$;
τ - timpul de staționare a masei de reacție;
$\rho^* = \rho_{[]s} \cdot {}^{x}{}_{CaSO4} / M_{CaSO4}$;
0 - inițial;
fără indice - final;
[] - indice de fază;
$V^o_{[]l}$ - volumul inițial al fazei lichide;
K_T - coeficientul global de transfer al $(NH_4)_2CO_3$ prin faza lichidă;
T - temperatura, K.

Bibliografie

1. POZIN, M.E., Tehnologia sărurilor minerale, ed. Himia, Leningrad, 1974
2. SAHAROV, V.S., Brevet URSS, 709533, 15 ian. 1980
3. ANDRIANOV, A.M., J. Pr. Him., **51**, nr. 7, 1978, p. 1441
4. LAMP, V.N., Brevet URSS, 715468, 15 febr. 1980
5. DONEKA, L., Przem. Chem., **59**, nr. 6, 1980, p. 346
6. CALISTRU, C., Tehnologia substantelor anorganice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972

Intrat în redacție: 17 XII 1996

CHIMINFORM DATA OFERĂ:

- *EDITĂRI*

Revista de Chimie și revista Materiale Plastice,
Performanță în Chimie, buletine periodice,
cărți de specialitate

- *ASISTENȚĂ TEHNICĂ*

Certificarea sistemelor de calitate,
acreditarea laboratoarelor,
certificarea produselor

- *SERVICII PE INTERNET*

Căsuțe poștale electronice HOME PAGES și BBS,
bibliotecă electronică

DANIELA ŞUTEU
DOINA BÎLBĂ
ALEXANDRU NACU

Studiu experimental privind posibilitatea de eliminare a coloranţilor reactivi din apele reziduale utilizând răşini schimbătoare de ioni

C.Z.: 628.54

The anion exchangers of copolymer styrene-divinyl benzene type, having a gel or macroporous structure, can be used for the retention of the reactive dyes from aqueous solutions, in static or dynamic system. The studied sorption parameters were the solution pH, the dyestuff initial concentration, the foreign electrolyte temperature and quantity.

The ion exchangers used have a limited capacity for recovering the reactive macrochlorotriazine dyestuff from the diluted aqueous solutions, the Purolite A 400 anionite being more efficient.

Deoarece coloranţii prezintă toxicitate de lungă durată şi incomplet cunoscută, este necesară purificarea avansată a apelor reziduale provenite din industria textilă şi de la fabricile de coloranţi.

Problema decontaminării mediului a fost rezolvată cu ajutorul metodelor cunoscute: schimb ionic [1], sorbţie pe diferite materiale (celuloze neconvenţionale [2-4], polimeri celuloză-epiclorhidrină [5,6], chitină, argile, miez de banană [7,8]), precipitarea ca săruri ale diferitelor metale [9] şi, mai recent, cu ajutorul unor metode combinate mai performante: schimb ionic - sorbţie fizică sau distribuţie cu Donnan pe diverse suporturi [10, 11], sorbţia pe diferite suporturi modificate: lignoceluloză şi cărbune biologic activ [12, 13].

Această lucrare îşi propune să prezinte rezultatele studiului reţinerii coloranţilor reactivi de tip monoclortriazinic bifuncţional din apele reziduale pe o serie de polimeri sintetici, printr-un mecanism de schimb ionic.

Partea experimentală

S-a lucrat cu coloranţi reactivi monoclortriazinici bifuncţionali Roşu Briliant HE - 3B (fig. 1, I) şi Albastru M-EB (fig. 1, II), folosind soluţii apoase stoc de concentraţie 2%, respectiv 1%. Din acestea s-au preparat soluţii de lucru de concentraţie 0,05-0,6 g/L.

Determinarea concentraţiei colorantului s-a efectuat spectrofotometric ($\Lambda_{roşu}$ = 530 nm şi $\varepsilon_{roşu}$ = 40200,5L x mol^{-1} x cm^{-1}, $\Lambda_{albastru}$ = 650 nm şi $\varepsilon_{albastru}$ = 235080 L x mol^{-1} x cm^{-1}) cu un spectrofotometru UV-VIZ Carl Zeiss Jena.

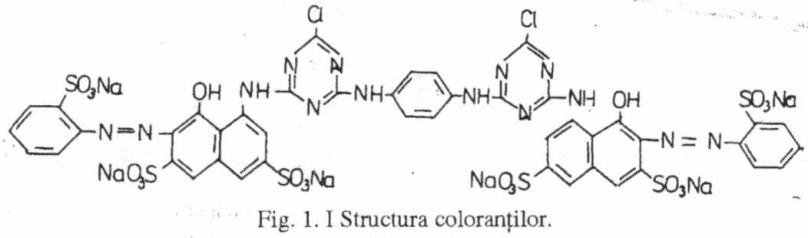


Fig. 1. I Structura coloranţilor.
- Roşu Briliant HE-3B

Ing. DANIELA ŞUTEU, conf. dr. chim. DOINA BÎLBĂ, prof. dr. chim. ALEXANDRU NACU,
Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială

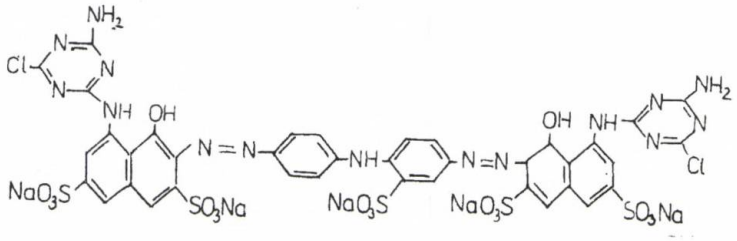


Fig. 1. II. Structura coloranților - Albastru M-EM

Ca rășini schimbătotoare de ioni s-au utilizat anioniți puternic bazici (forma Cl^-): Purolite A-400 și Purolite A-500. Aceștia sunt copolimeri stiren-divinilbenzen cu grupe de amina cuaternară (tip I), cu structura de tip gel (Purolite A-400) și de tip macroporos (Purolite A 500) având capacitatea totală de schimb ionic de 1,3-1,15 echiv./L.

Studiul reținerii coloranților reactivi pe aceste tipuri de rășini s-a efectuat în condiții statice. Probe de circa 0,2 g sorbent au fost puse în contact cu volume de soluție (100 mL) conținând cantități cunoscute de colorant. După un interval de timp prestabilit s-a determinat spectrofotometric cantitatea de colorant rămasă în filtrat. Cantitatea de clor eliberată în urma procesului de schimb ionic s-a determinat prin titrare potențiometrică.

Rezultate și dicuții

Reținerea coloranților reactivi Roșu Briliant HE-3B și Albastru M-EB pe diverși anioniți a fost studiată și interpretată pe baza rezultatelor influenței diferitor factori: *p*H, temperatură, tip de sorbent, concentrație inițială a colorantului și cantitatea de electrolit (Na_2SO_4 70 g/L).

Cantitatea de colorant reținută pe anioniți crește cu timpul de contact, atingând o valoare maximă constantă după 24 -48 h (fig. 2), timp necesar difuziei colorantului, având masă moleculară mare spre porii structurii interne ai schimbătorilor de ioni.

Reținerea coloranților pe rășini are loc printr-un mecanism de schimb ionic, clorul eliberat fiind determinat prin titrare potențiometrică cu soluție de $AgNO_3$ 0,02N. Reprezentarea grafică a cantității de Cl^- eliberat în funcție de cantitatea de colorant reținut a condus la concluzia că în soluții apoase neutre sorbția are loc prin imobilizarea colorantului de anionit printr-o grupare SO_3^- (tg α = 1). Stoechiometria asocierii colorantului sulfonic cu pozițiile de schimb anionic, considerată 1:1, a fost confirmată de lucrări pe chitosan și chitosan solubil [12, 13].

La reținerea coloranților reactivi studiați s-a observat că pentru Roșu Briliant HE-3B reținerea scade la pH>6, iar pentru Albastru M-EB influența *p*H este mai semnificativă, lucru important deoarece apa reziduală provenită de la vopsiri are un *p*H bazic.

Purificarea apelor reziduale de coloranți reactivi monoclortriazinici este puțin influențată de prezența diferiților electroliți (Na_2SO_4, Na_2CO_3).

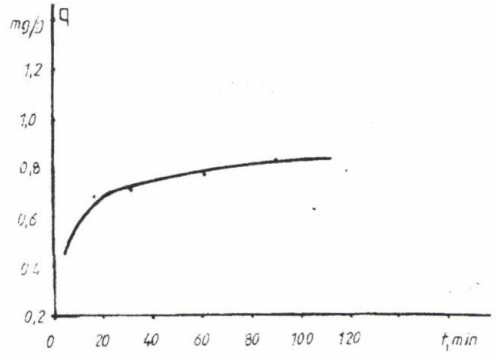


Fig. 2a. Influența timpului de contact la reținerea coloranților reactivi pe Purolite A-400.
a - Roșu Briliant HE-3B

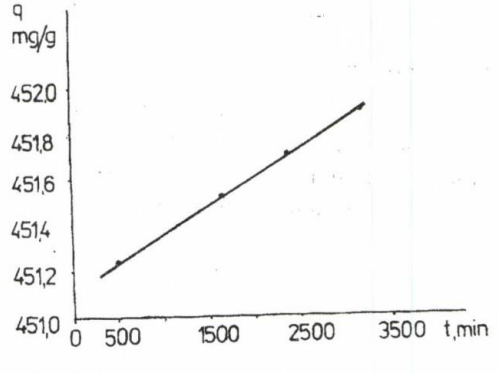


Fig. 2b. Influența timpului de contact la reținerea coloranților reactivi pe Purolite A-400.
b- Albastru M-EB

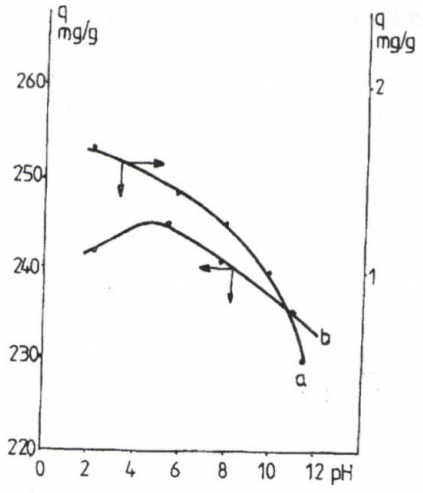


Fig. 3. Influența *p*H-ului la reținerea coloranților reactivi pe Purolite A400: a- Roșu Briliant HE-3B; b - Albastru M-EB

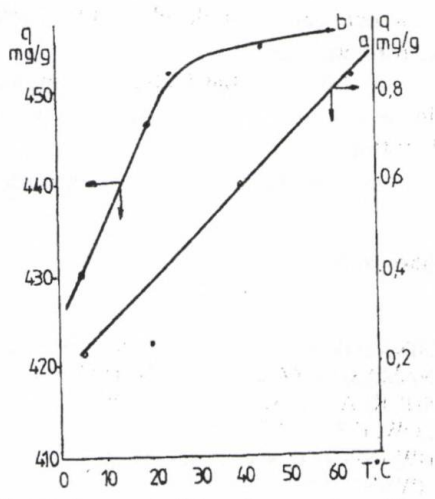


Fig.4. Influența temperaturii la reținerea coloranților reactivi pe Purolite A500: a- Roșu Briliant HE-3B; b - Albastru M-EB

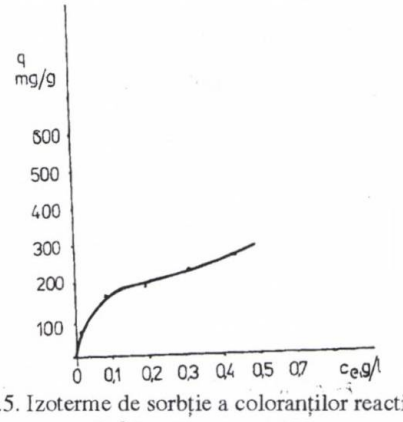


Fig.5. Izoterme de sorbție a coloranților reactivi la 20°C pe Purolite A400: a-Roșu Briliant

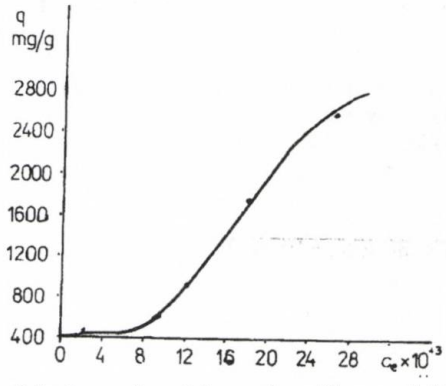


Fig..5. Izoterme de sorbție a coloranților reactivi la 20°C pe Purolite A400: b - Albastru M-EB

Cantitatea de colorant reținută crește odată cu ridicarea temperaturii (fig. 4), temperatura influențând viteza de difuzie a moleculelor de colorant către suprafața rășinii.

Fixarea pe rășină (fig. 5) a coloranților este influențată de concentrația inițială a colorantului și de tipul de sorbent. Cantitatea reținută crește cu mărirea concentrației de colorant, până la atingerea unei valori maxime corespunzătoare capacității de sorbție pentru rășina folosită.

În ceea ce privește tipul de sorbent nu se constată rezultate cu mult diferite de la un copolimer la altul, ceea ce este în concordanță cu observațiile lui Symons [14] și anume că rănele macroporoase nu sunt mai performante decât cele de tip gel în reținerea substanțelor organice cu masă moleculară mare (M>1000).

Capacitatea relativ scăzută de reținere a coloranților poate fi explicată prin structura de mezopori a solbenților și prin efectele de împiedicare sterică.

Din examinarea factorilor, ce influențează reținerea coloranților reactivi Roșu Briliant HE-3B și Albastru M-EB, se poate afirma că pentru o soluție de concentrație 1,315 x 10^{-5} mol/L în fiecare colorant, schimbătorul de ioni are o afinitate mai mare pentru Roșu Briliant HE-3B, extrăgându-l total din amestec.

Concluzii

Au fost studiate condițiile de sorbție a unor coloranți reactivi de tip monoclortriazinc bifuncțional (Roșu Briliant HE-3B și Albastru M-EB) pe schimbători de ioni de tip copolimer stiren-divinilbenzen cu structură gel (Purolite A-400) și macroporoasă (Purolite A-500) în condiții statice.

A fost determinată influența diferitor factori (*p*H, temperatură, concentrația inițială de colorant, tip de sorbent, cantitatea de electrolit) asupra sorbției, dozarea coloranților făcându-se printr-o metodă spectrofotometrică.

A fost evidențiat faptul că schimbătorii de anioni de tip Purolite au o capacitate relativ mică de reținere pentru coloranții reactivi studiați care sunt substanțe organice cu masă moleculară mare (M>1000).

S-a evidențiat posibilitatea separării celor doi coloranți din amestecul lor.

Bibliogfrafie

1. IGNATOV IU, I., Zhur. Fiz. Khim., **54**, nr. 2, 1980, p. 406
2. NAMASIVAYAM, C. și KANCHANA, N., Chemosphere, **25**, 1992, p. 1691
3. SHUKLA, S.R. și SAKHARDANTE, V.D., J. Appl. Polym. Sci., **42**, 1991, p. 829
4. LOW, K.S. și LEE, C.K., Pertanika, **13**, 1990, p. 221
5. HWANG, M.C. și CHEN, K.M., J. Appl. Polym. Sci., **49**, 1993, p. 975
6. HWANG, M.C. și CHEN, K. M., J. Appl. Polym. Sci., **50**, 1993, p. 735
7. YOSHIDA, H., FUKUDA, S., OKAMOTU, A. și KATAOKA, T., Water Sci. Tech., Kyoto, **23**, 1991, p. 1667
8. McKAY, G. RAMPRASAD, G. și PRATAPAMOLI, C., Water, Air and Soil Pollution, **29**, 1986, p. 273
9. HOU MIAOLIN, Dyes and Pigments, **18**, 1992, p. 35
10. ȘUTEU, D., BÎLBĂ,, D. și CRISTIAN, Gh., Cell. Chem. and Tech., (în curs de apariție)
11. ȘUTEU, D., BÎLBĂ, D. și GORDUZA, V.M., Bul. Univ. Tech. **43**, nr. 1-2, 1997
12. WEATHERLEY, L.R., WALKER, G.A. și Al-DURI, B., Ion Exchange Developments and Applications, edited by J.A. Greig of The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996, p. 120
13. LASZLO, J.A., Ion Exchange Developments and Applications, edited by J.A. Greig of The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996, p. 128
14. SYMONS, J.M., P.L.K-P.H.-S. Kim., International Water Conference Proceedings Book, Pittsburg, P.A. octombrie 1992, p. 92

Intrat în redacție: 6 III 1997

SERVICII DE CALITATE

OFERITE DE

CHIMINFORM DATA

CU PROMPTITUDINE

ȘI LA PREȚURI ACCESIBILE

ION SANDU
NICOLAE CALU
ILEANA POPESCU-CIOCÎRLIE
IRINA CRINA ANCA SANDU

Obținerea și caracterizarea unor forme active de MnO_2 cu structură de bandă

I. Analiza reactivității prin termeni structurali

C.Z.: 543.878

This paper presents the theoretical and practical aspects of the redox and acid-basic reactivity analysis, by structural terms, for some active MnO_2 forms, having a band structure.

Using TOM method (in the monoelectronic hydrogenoid approximation) correlated with some spectral experimental data, a structural model is proposed explained by the cellular diagram, energy level distribution curves function of the energy respectively, corresponding to the octahedral oxide systems of manganese in the III and IV oxidation states. Based upon this model the mechanism of protons and small cations insertion for the cathodic reduction and ion exchange processes (the mechanism of monophase redox couples "proton-electron" reduction), evidentiated by the electronic reflexion spectra and conductivity variation, are presented.

By using the structural terms corresponding to the active manganese dioxide, its acid-basic reactivity is analized, evaluating the average molecular mass and the number of active centres, capable to perform ion exchange, corresponding to one mole.

Dioxidul de mangan activ, de diferite proveniențe: electrochimic (DME), chimic (DMC) sau natural (DMN), prezintă din punct de vedere redox o comportare de cuplu monofazic în sisteme saline slab acide (NH^{4+}, Zn^{2+} etc.) și difazic în sisteme alcaline (LiOH, NaOH, KOH etc.). Este cunoscut faptul că toate formele active sunt formate din două sau mai multe modificații cristaline (maximum patru), având o compoziție chimică nestoechiometrică (grad diferit de oxidare la mangan și oxigen) și conținut variabil de apă (ca apă higroscopică și de constituție) [1-12].

În cadrul cercetărilor [1-12] s-au efectuat studii cuprinzătoare în scopul caracterizării detaliate a diferitelor modificații cristaline și a gradului lor de impurificare, în funcție de condițiile de sinteză. În acest sens, s-au obținut o serie de date experimentale inedite privind:

- compoziția chimică (puritate, mangan total, Mn(IV), Mn(III), Mn(II), H(I), alți cationi, oxigen adsorbit sau legat fizic, apa higroscopică sau reversibilă și apa de constituție sau legată chimic etc.);
- caracteristicile microstructurale (sistemul cristalin, tipul modificației, suprafața specifică, distribuția grupelor -OH de suprafață și de interior și a altor grupări structurale de suprafață, mărimea, forma și structura internă a cristalitelor etc.);
- activitatea chimică (capacitatea de schimb ionic, activitatea catalitică, caracterul oxidant etc.) și cea electrochimică (activitatea catodică - depolarizantă).

Dacă activitatea redox (atât cea chimică cât și cea electrochimică) a dioxidului de mangan poate fi urmărită în timp și variația ei poate fi corelată suficient de bine cu datele fizico-structurale și cu metodele de sinteză, utilizând conceptul de cuplu redox monofazic în sisteme saline slab acide și difazic în sisteme alcaline, activitatea acido-bazică prezintă unele comportări complexe (unice), insuficient studiate, dar care

Prof. dr. ION SANDU, ing. IRINA CRINA ANCA SANDU, Universitatea "Al. I. Cuza" Iași, Centrul Mitropolitan de Cercetări TABOR, Iași; ; prof. dr. NICOLAE CALU, chim. ILEANA POPESCU-CIOCÎRLIE, Universitatea "Al. I. Cuza" Iași, Facultatea de Chimie Industrială

au mare importanță în ceea ce privește aplicațiile dioxidului de mangan ca masă electrochimic - activă, catalizator de oxidare, semiconductori de tip "n" sau electrolit solid.

In acest sens lucrarea de față pe lângă unele aspecte teoretice inedite privind microstructura cristalină și respectiv structura de bandă, elaborată în baza TOM prin aproximația hidrogenoidă monoelectronică, corelate cu unele date experimentale, prezintă mecanismul proceselor de insertare chimică cu protoni și cationi mici și evidențiază variația ordinului de legătură și modificările structurale în urma proceselor de insertare.

Microstructura cristalină a formelor active de MnO_2

Datele structurale indică existența în structura formelor bine cristalizate de MnO_2 a unor împachetări după modele octaedrice și în mică măsură tetraedrice, mai mult sau mai puțin deformate, sub forma unităților structurale de tip cluster octaedric :

$$[Mn\text{-}(O)_{6-n}\text{-}(OH)_n],$$

respectiv de cluster tetraedric:

$$[Mn\text{-}(O)_{4-n}\text{-}(OH)_n],$$

cu *n* variind între 1 și 2.

Aceste unități structurale sunt asemănătoare cu cele din silicați [SiO_4] (corespunzătoare pentru unele varietăți de SiO_2 sau ale ionului SiO_3^{2-}) sau cu unele structuri atomice polimere tridimensionale, ca de exemplu: manganații sau vanadații greu solubili și ale structurilor atomice stratificate din seria dicalcogenurilor (MoS_2, TiS_2 etc.). Formele slab cristaline, dau structuri complexe, dezordonate - paracristaline.

Dintre formele alotropice ale dioxidului de mangan (peste 24 la număr), nsutita sau γ-MnO_2 reprezintă forma cea mai activă chimic și electrochimic. Aceasta conține unități de tip piroluzită (β-MnO_2) și ramsdelită (MnO_2 pur), sub forma unor soluții solide în care mediul de dispersie îl formează ramsdelita iar faza dispersă piroluzita (fig.1).

Practic toate formele active, îndeosebi cele obținute pe cale chimică, conțin pe lîngă nsutită și alte modificații alotropice, cu repartiții aleatorii, sub forma unor microdomenii în soluția solidă a fazei majore. Din această cauză formele active prezintă defecte de structură: retasuri intracristaline, calustre, vacanțe cationice sau anionice etc. și un grad scăzut de cristalinitate (specifice formelor obținute pe cale chimică). În faza de volum a soluției solide se evidențiază două grupe de structuri:

• *structuri de interior, de tip*

- *piro* -Mn(IV,III)-O-Mn(IV,III)- și foarte rar
- *peroxo* -Mn(≥IV)-O-O-Mn(≥IV)- sau
- *metal-metal* -Mn(≤III)-Mn(≤III)-

și respectiv:

• *structuri de suprafață* (de exterior, de calustră sau de retasură și respectiv de cavitate sau de canal) numite și *grupări marginale*, care pot fi:

- *slab acide* $-Mn(\geq IV)-O]^-H^+$,
- *amfotere* -Mn(IV)=O, respectiv $-Mn^{IV}(OH)_2$ și /sau
- *slab bazice* -Mn(≤III)-OH.

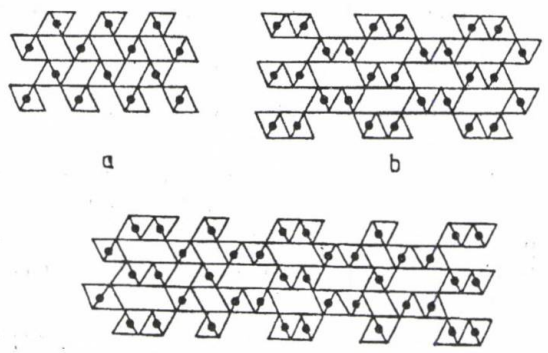


Fig.1. Secțiune în planul [001] pentru unitățile structurale octaedrice [MnO_6]:
a - piroluzita, cu rețea de tip rutil; b - ramsdelita, cu rețea de tip diaspor; c - nsutita, ce reprezintă ramsdelită cu microdomenii de piroluzită

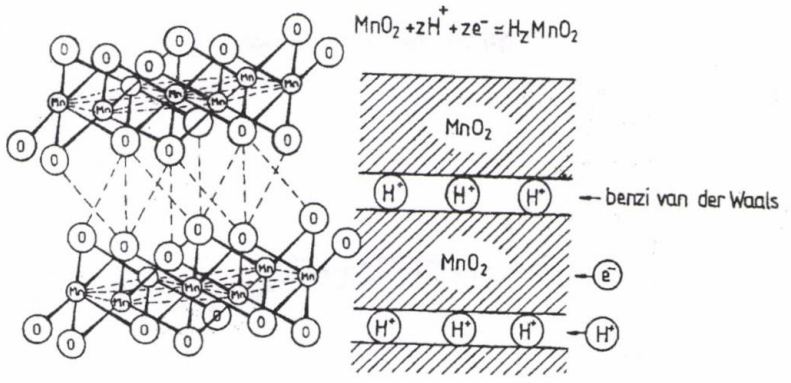


Fig. 2. Structura împachetărilor octaedrice de piroluzită ce cuprinde la suprafața structurilor lamelare benzi van der Waals ce permit difuzia protonului de la interfața cu electrolitul în faza de volum a MnO_2

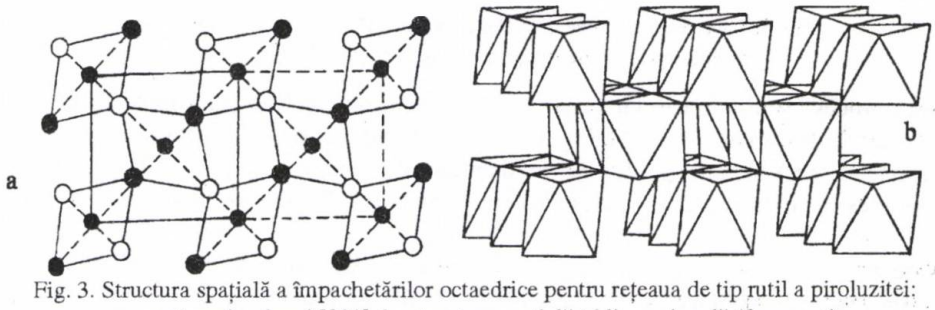


Fig. 3. Structura spațială a împachetărilor octaedrice pentru rețeaua de tip rutil a piroluzitei: a - secțiune în planul [001]; b- structura spațială tridimensională (fragment)

Aceste unități conferă proprietăți chimice și fizice complexe, specifice structurilor de bandă, cu faze lamelare. De exemplu, în funcție de condițiile de sinteză, se pot obține varietăți cu proprietăți electrice ce variază de la semiconductor electronic de tip *n* la electrolit solid (conductor ionic). De asemenea, datorită acestor structuri, procesul de reducere catodică în sisteme cu hidroliză acidă are loc după un mecanism de tip *"proton-electron"*, caracteristic *cuplurilor redox monofazice*. Procesul de reducere a ionului Mn(IV) la Mn(III) are loc concomitent cu difuzia protonului de la interfața MnO_2 cu electrolitul, prin acele structuri realizate de straturile hexagonale compacte (SHC) de atomi de oxigen (fig. 2) ce formează zona de interacție chimică și care conține benzile de tip van der Waals delocalizate (fig. 3).

Luând ca exemplu, o structură intracristalină de tip piro, secvențial procesul de reducere catodică se poate structura în două etape (fig. 4).

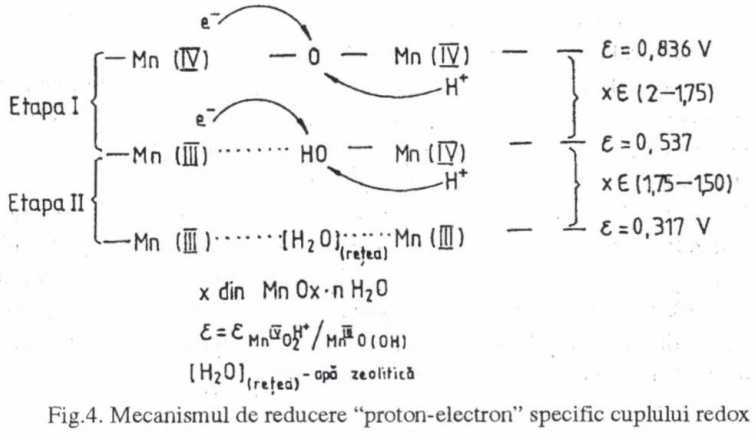


Fig.4. Mecanismul de reducere "proton-electron" specific cuplului redox monofazic γ-MnO_2: x - reprezintă gradul de reducere și are valori între 2 și 1,5; e - reprezintă potențialul de electrod pentru γ-MnO_2, notat cu ε $Mn^{IV}O_2$, H^+/ $Mn^{III}O(OH)$

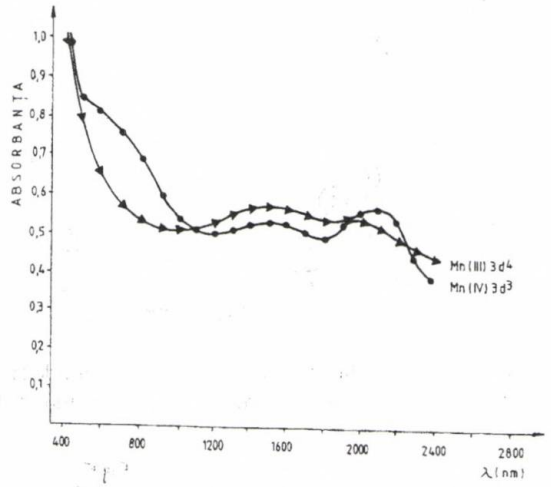


Fig. 5. Spectre electronice de reflexie pentru cele două forme active ale cuplului monofazic (utilizând ca etalon oxid de magneziu)

Aceste procese sunt corelate cu variația potențialului de electrod (e) a dioxidului de mangan în funcție de gradul de descărcare (x din MnO_x . nH_2O). În urma proceselor de reducere se resimte o dilatare cu 5...8% a rețelei fazei majore, pe direcția gradientului de difuzie a protonului [1,5-7,11,12]. Această modificare este evidențiată și prin spectroscopie electronică de reflexie (fig. 5) și prin difracție de raze X [1,5-7,11].

Aceste modificări sunt o consecință a efectului de distorsionare Jahn-Teller corespunzătoare cazului d^3, din structurile atomice oxidice cu Mn(IV), manifestat prin micșorarea cîmpului Oh pe axa Oz, care are loc concomitent cu schimbarea stării de oxidare pentru atomul central de mangan de la IV la III. La o reducere mai avansată pînă la Mn^{2+} (reducere care are loc cu modificarea fazei alotropice prin trecerea ionilor de Mn(III) din fază solidă în soluție), structurile octaedrice trec în tetragonal, inițial se realizează geometria plan - pătratică (anularea cîmpului chimic de pe axa Oz) urmată apoi de o distorsionare și conversie în tetraedric.

Structura de bandă pentru MnO_2

Indiferent de forma alotropică (α, β, δ, γ, ε, η, θ, σ, ρ, π etc.) MnO_2 prezintă o structură stratificată cu faze lamelare, formate la suprafață din cicluri hexagonale compacte din atomi de oxigen (CHCS), cu jumătate din golurile octaedrice ocupate cu atomi de mangan și toate golurile tetraedrice libere (fig.2). Astfel, dioxidul de mangan prezintă în forma simplificată unități structurale $[MnO_6]$ cu geometrie octaedrică, impurificate în mică măsură cu unități $[MnO_4]$ cu geometrie tetragonală (respectiv plan-pătratică cu distorsionare spre tetraedru), având distribuție spațială asemănătoare structurilor stratificate (lamelare) de tip dicalcogenură: TiE_2, VE_2, CrE_2, MoE_2 etc.

Fiecare unitate structurală octaedrică, conform calculelor efectuate prin metoda TOM (în aproximația hidrogenoidă monoelectronică) [16], prezentată în diagrama 6, cuprinde un atom de mangan și șase atomi de oxigen, care utilizează în formarea orbitalelor moleculare (OM) un număr total de 17 orbitali atomici monoelectronici (OA) și respectiv 17 electroni de valență.

Cei șase orbitali σ Mn-O se obțin prin suprapunerea a șase orbitali hibrizi d^2sp^3 ai atomului de Mn central cu șase orbitali hibrizi sp^α (α=2 sau 3) monoelectronici ai celor șase atomi de oxigen adiacenți, iar cei doi orbitali π delocalizați din planul [001] sunt rezultatul suprapunerii a doi orbitali (3d) din grupul t_{2g} stabilizat, cu doi orbitali 2_{pi} total ocupați (dielectronici), rămași nehibridizați, de la doi atomi de oxigen situați la 180° din planul [001]. Aceste nivele formează banda de valență (BV). Al treilea orbital 3d din grupul t_{2g}, care rămâne ca orbital neparticipant, notat nbt_{2g}, din punct de vedere energetic se situează în blocul orbitalilor de antilegătură (OMA) 2pπ*. Acest orbital (nbt_{2g}) joacă rol de bandă adițională donoare. El este străbătut de nivelul Fermi (fig. 6).

Tabelul 1

DIAGRAMA DE CALCUL PRIN TOM PENTRU ORBITALII MOLECULARI DIN UNITĂȚILE OCTAEDRICE ALE DIOXIDULUI DE MANGAN

Atomul	Orbitali atomici	Concentrația electronică	Orbitali moleculari
Numărul atomilor din unitatea structurală	Electroni de valență		Perechi de electroni
Mn/1	5(3d)+1(4s)+3(4p) = 9 OA	avem 17 e^-	OMA: 17-9=8/[0] OML:8/[16]
	[5] + [2] + [0] = 7e^-	17 OM din care se formează:	din care: OMσ: 7-1=6 [12] OMπ: 8-6=2/[4]
O/6	$6(sp^{\alpha})+2(2p_i)$ = 8 OA	9 perechi e^-	OMN: 17-16=1/[1] respectiv
	[6] + [4] = 10 e^-	17 OM	OMπ*: 2/ [0] OMσ*: 6/ [0]

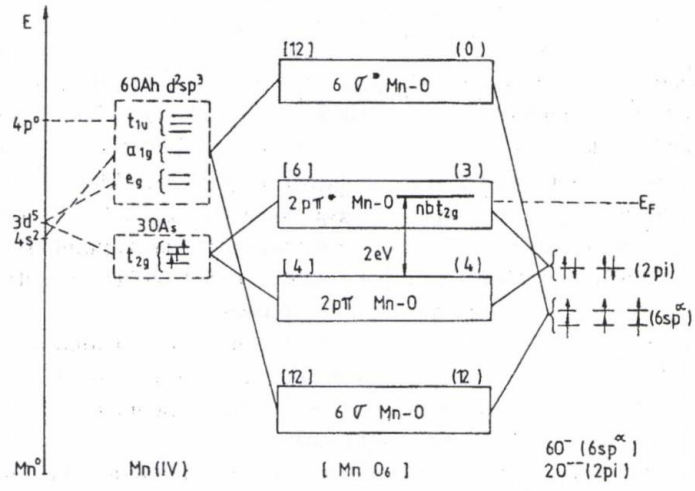


Fig.6. Diagrama celulară prin TOM a orbitalilor moleculari pentru MnO_2

Utilizînd diagrama celulară prin TOM, se poate explica suficient de bine atât proprietățile electrice de semiconductor de tip *n*, cît și proprietățile paramagnetice și optice. Conform acestui model, fiecărui atom de mangan îi corespund șase legături σ Mn-O și două legături π Mn-O, iar unui atom de oxigen îi corespund trei legături σ și o legătură π ceea ce concordă cu formula chimică MnO_2.

Atât orbitalii moleculari de legătură (σ și π), cât și cei antilegătură (2pπ* și σ*) se extind pe întreg cristalul sub forma unor benzi de nivele energetice, grupate în banda de valență (BV), banda adițională donoare (BAD) și banda de conducție (BC), care este foarte apropiată energetic de banda adițională donoare. Diferența energetică între banda de valență formată din nivelele 6σ Mn-O și 2pπ Mn-O și banda adițională donoare formată din nivelul nbt_{2g} este de aproximativ 2eV.

La 0 K cei trei electroni din banda 2pπ* vor ocupa jumătate din nivelele energetice. Deci 1,5 din orbitalii moleculari devin nivele de valență, iar 1,5 devin nivele de conducție.

În figura 7 se prezintă distribuția densităților nivelelor de energie în funcție de energie, pentru diverse structuri moleculare octaedrice ale manganului, cu stări de oxidare ale centrilor activi ≥ IV.

Sarcinile atomice calculate pentru mangan indică valori mult mai mici decât starea de oxidare. Acest lucru se explică prin caracterul covalent al legăturilor chimice din structura compușilor respectivi [21].

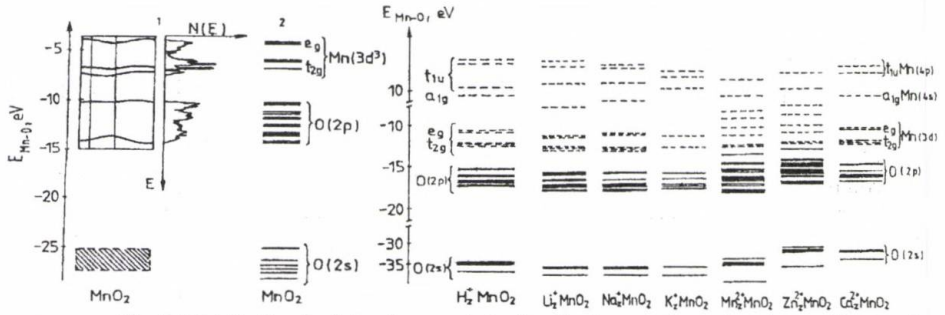


Fig.7. Distribuția nivelelor de energie în funcție de energie pentru structurile atomice oxidice octaedrice ale manganului

Întrucît mecanismul conducției protonice prin efectul de tunelare al banzii van der Waals nu este suficient de bine cunoscut, în continuare se va detalia procesul insertării cu protoni și cationi mici prin efectul de tunelare al benzii van der Waals, indus de procesele de reducere catodică sau de schimb ionic.

Mecanismul procesului de insertare cu protoni și cationi mici la reducerea catodică și în schimbul ionic.

Golurile octaedrice și tetraedrice diferă atât din punct de vedere energetic, cât și al reactivității redox și acido-bazice. Din această cauză la insertare aceste goluri ar trebui să se ocupe în ordine energetică. Deci în cazul MnO_2, luând în discuție razele cationilor insertabili, cationii cu raze sub 0,65Å vor ocupa golurile octaedrice (este cazul H^+, Li^+, Be^{2+}, B^{3+} etc.), iar cei cu raze mai mari de 0,65Å vor ocupa golurile tetraedrice (ca de exemplu: Mn^{2+}, Zn^{2+},Ba^{2+}, Na^+, K^+ și alții). Se știe că toate golurile octaedrice din structurile hexagonale compacte (CHCS) ale atomilor de oxigen au dimensiuni în jur de 0,58Å, iar cele tetraedrice de 0,32Å. De asemenea, se cunoaște că protonii și cationii de Li^+ preferă, în general, golurile tetraedrice. Mai mult, prezența alături de atomii de Mn(IV) și ai celor de Mn(III) în rețeaua cristalină produce o deformare (prin distorsionare Jahn-Teller), care au ca efect mărirea dimensiunilor tuturor golurilor. Din această cauză și unii cationi mai voluminoși, cum ar fi de exemplu: Mn^{2+}(0,66Å), Fe^{3+}(0,74Å), Cd^{2+}(0,91Å) și alții, pot ocupa și unele goluri tetraedrice, chiar în cazul unor structuri hexagonale SHC de atomi de oxigen mai puțin compacte.

Întrucât nu există o modalitate simplă de evidențiere atât a mecanismului de insertare cu protoni și respectiv cu cationi mici prin difuzie indusă de reducerea electrodică cât și a mecanismelor proceselor de schimb ionic cu cationi mari prin efectul de tunelare, se iau în discuție unele variante posibile de ocupare a golurilor octaedrice și ale celor tetraedrice din structura MnO_2.

În tabelele 2 și 3 se prezintă câteva posibilități de legare a unităților structurale octaedrice [MnO_6] și tetraedrice [MnO_4] între ele.

În cele două tabele prin M s-a notat protonul și cationul insertat, respectiv: H^+, Li^+ etc.

Tabelul 2

INSERTAREA GOLURILOR OCTAEDRICE DIN STRATURILE CHCS DE ATOMI DE OXIGEN DIN STRUCTURA LAMELARĂ A MnO_2

Posibilitățile de legare a unităților octaedrice (Oh) [MnO_6]	Număr de legături σMn-O corespunzătoare unui atom de oxigen	Stoichiometria maximă realizată prin ocuparea golurilor disponibile	x în $MxMnO_2$ când toate legăturile pπMn-O sunt înlocuite prin σMn-O
Printr-o latură	3	$MMnO_2$	0,33
Printr-un vârf	2	$M_{0,66}MnO_2$	0,50
Fără contact (separate)	1	$M_{0,33}MnO_2$	1,00

Tabelul 3

INSERTAREA GOLURILOR TETRAEDRICE DIN STRATURILE CHCS ALE ATOMILOR DE OXIGEN DIN STRUCTURA MNO_2

Posibilitățile de legare a unităților tetraedrice (Td) $[MnO_4]$	Număr de legături σMn-O corespunzătoare unui atom de oxigen	Stoichiometria maximă realizată prin ocuparea golurilor disponibile	x în $MxMnO_2$ când toate legăturile pπMn-O sunt înlocuite prin σMn-O
Printr-o față	0,5	M_4MnO_4	2,00
Printr-o latură	1,0	M_2MnO_2	1,00
Printr-un vârf	2,5	$M_{0,8}MnO_2$	0,40
Fără contact (separate)	2,0	$MMnO_2$	0,50

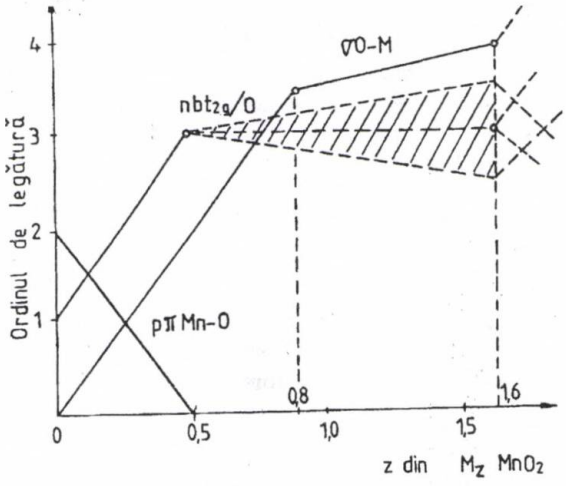


Fig. 8. Variația ordinului de legătură cu z din H_zMnO_2

În urma procesului de reducere electrodică a MnO_2 prin mecanismul proton-electron în soluții apoase saline cu hidroliză acidă, când are loc insertarea cu protoni sau la reducerea în fază solidă sau în soluții organice, când are loc insertarea cu cationi mici cum este cazul ionului Li^+ , conform ecuației:

$$Mn^{IV}O_2 + zH^+ + ze^- \longrightarrow H_zMn^{III/IV}O_2,$$

până la raportul z = 0,33 toate legăturile pπ Mn-O din golurile octaedrice se rup și se formează noi legături σ O-H sau O-Li, iar la z = 0,50 restul de legături din golurile tetraedrice. Conform datelor experimentale se presupune că H^+, Li^+ se insertează preferențial în golurile tetraedrice. În urma insertării totale, nivele nbt_{2g} provenite din orbitali atomici $2p_i$ ale celor doi atomi de oxigen din planul [001] ies din blocul pπ* și devin nivele σO-H(Li) și σ*O-H(Li), mult mai scindate energetic decât cele de tip pπ (fig. 8).

Energia nivelului Fermi, E_F este influențată de natura și concentrația insertantului (fig. 9). Astfel, până la z = 0,50 nivelul Fermi se situează în banda pπ*. Considerând pentru Δ o valoare de aproximativ 3eV (caracteristică pentru oxizii metalelor tranziționale), la gradul de insertare z = 0,50, vom avea:

$$4\delta = 0,5\Delta = 1,5 \text{ eV},$$

de unde rezultă că δ = 0,375eV, ce corespunde ca valoare pentru un semiconductor de tip *n - extrinsec*. Banda de conducție σ* O-H(Li) va fi populată doar în urma procesului de excitare termică a electronilor din banda adițională donoare nbt_{2g}.

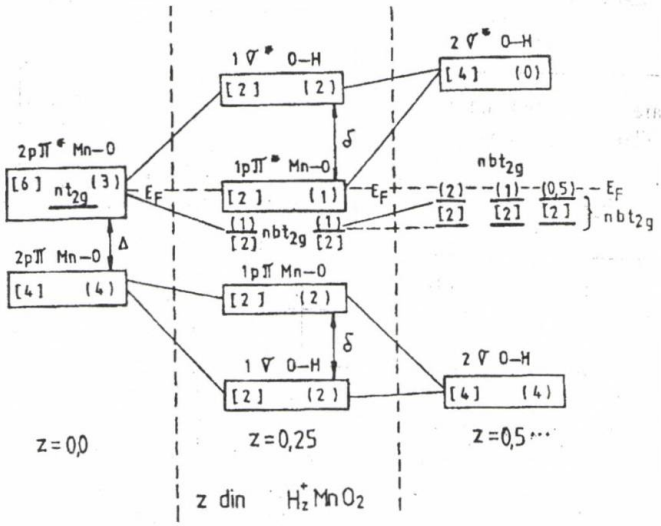


Fig.9. Scindarea orbitalilor pπMn-O în funcție de gradul de inserare z din M_zMnO_2

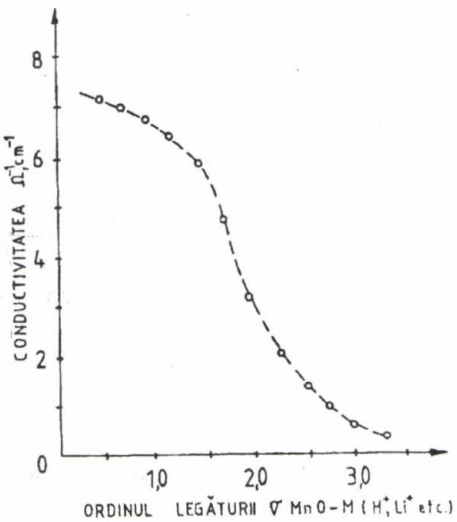


Fig.10. Variația conductibilității MnO_2 în funcție de gradul de inserare z din M_zMnO_2

În urma procesului de insertare gradul de ocupare a nivelului nbt_{2g} crește, iar nivelul Fermi va prezenta o variație în funcție de z de tip Nernst limitată până la valoarea lui δ de 0,375 eV.

La o insertare avansată, peste z = 0,50, electronii suplimentari din nivelul nbt_{2g} vor destabiliza rețeaua MnO_2 producând modificarea fazei, mergând până la dizolvarea cationilor Mn(III,IV), așa cum s-a observat în procesele de reducere electrodică (catodică) în soluții de electroliți alcalini.

În urma procesului de insertare se resimte și o descreștere ușoară a conductibilității MnO_2, care se datorează implicării nivelelor nbt_{2g}, ce micșorează lărgimea benzii de conducție prin scăderea ordinului orbitalilor moleculari de nelegătură pπ*Mn-O. Micșorarea conductibilității începe să se resimtă la gradul de insertare de z=0,50. La valori mai mari de 0,50 pentru z, conductibilitatea descreste puternic deoarece zona interzisă se lărgește mult în detrimentul benzii de conducție σ*Mn-O (fig. 10).

De asemenea, experimental [1] s-a demonstrat că, în funcție de gradul de insertare, potențialul de electrod variază în mod diferit în cele două domenii de insertare. La z = 0,50 potențialul de electrod prezintă o schimbare bruscă de pantă, ce corespunde modificării fazei cristaline la reducerea avansată cu trecerea Mn(III) din rețeaua solidă ca Mn^{2+} solvatat (în soluția de electrolit).

In mod asemănător, s-a observat că viteza de difuzie/migrare a cationilor mari în procesele acido-

bazice este influențată de capacitatea de schimb ionic a straturilor CHCS insertate cu H^+ (reprezentate prin grupările amfotere slab acide și acide de tipul Mn ($\geq$IV)O]$^-H^+$), problemă care face obiectul părții experimentale a acestui capitol.

Este important de menționat că cele trei grupe de varietăți alotropice de MnO_2 se insertează diferit. Ca mecanism de insertare, formele chimice (DMC) se aseamănă cu varietățile naturale (DMN) și diferă de speciile obținute pe cale electrochimică (DME). Aceasta se datorează pe de o parte diametrului porilor care diferă mult la aceste forme active. Ca de exemplu, DMC prezintă diametrul porilor și al canalelor de 25Å, pe când DME se situează în domeniul 20...22Å. Deci DMC va permite mult mai ușor insertarea cationilor solvatați atât în procesele de reducere catodică cât și în procesele de schimb ionic.

De asemenea trebuie să menționam că în urma procesului de insertare ordinul (coeficientul α) de hibridizare pentru oxigenul din unitățile octaedrice se mărește odată cu creșterea gradului de insertare.

Reactivitatea acido-bazică analizată prin termeni structurali

Se știe că reactivitatea dioxidului de mangan este direct proporțională cu aria suprafeței active, respectiv cu suprafața exterioară și cea interioară a porozităților probelor. Responsabile de reactivitatea acido-bazică sunt grupările -OH localizate la suprafața cristalitelor (atât de la suprafața exterioară cât și de la cea interioară - cavități, pori etc.), unde se disting cele trei tipuri de grupări:

- grupări acide -Mn($\geq$IV)-O]$^-H^+$
- grupări amfotere -Mn(IV)=O sau -$Mn^{IV}(OH)_2$
- grupări bazice -Mn($\leq$III)-OH.

Grupările amfotere, în anumite condiții de reacție trec relativ ușor în grupări dioxidrilice $Mn^{IV}(OH)_2$ - răspunzătoare de unele comportări termice și acido-bazice deosebite.

Grupările acide rezultate din procesele de sinteză pot apărea ca atare sau sub formă modificată - schimbate ionic -Mn($\geq$IV)-O]$_z^-M^{z+}$. Ele trec relativ ușor în forma H^+ la dispersie în soluții apoase de acizi oxigenați tari, cum ar fi: $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 etc. Concomitent cu procesul de schimb ionic în forma Mn-O]$^-H^+$, are loc și un proces slab de difuzie prin efectul de tunelare a protonilor mobili în benzile van der Waals din straturile SHC. Este foarte dificil să se facă o distincție între protonii grupărilor acide de suprafață, rezultați din sinteză, și protonii insertați în benzile van der Waals prin procese de schimb ionic sau prin reducere electrodică. Din această cauză în discutarea reactivității chimice sau electrochimice a MnO_2 activ se folosesc des formulele propuse de Brenet și colaboratori [13,14]:

$$MnO_{x-z}(OH)_{2z} \cdot nH_2O$$

și respectiv:

$$(MnO_2)_{2x-3}(MnOOH)_{4-2x} \cdot nH_2O,$$

care derivă din prima prin înlocuirea lui z cu 2-x.

În baza acestor formule se poate scrie, de exemplu, în cazul cel mai simplu al reacțiilor de schimb ionic în prezența cationilor monovalenți M^+(Li^+, Na^+, K^+,...,NH_4^+etc.) reacția:

$$MnO_{x-z}(OH)_{2z} + 2z\ M^+ \longrightarrow MnO_{x-z}(OM)_{2z} + 2z\ H^+$$

și respectiv:

$$(MnO_2)_{2x-3}(MnOOH)_{4-2x} + (4-2x)M^+ \longrightarrow (MnO_2)_{2x-3}(MnOOM)_{4-2x} + (4-2x)H^+$$

Aceste formule sunt mult utilizate în evaluarea gradului de reducere a formelor active.

În cazul când interesează atât protonii insertați, cât și cei ai grupărilor -OH proveniți din sinteză, se folosește fie formula restrânsă:

$$H_zMnO_x \cdot nH_2O,$$

fie cea dezvoltată de Altung și Jacobsen [15], în forma:

$$H_z(MnO_2)_{1-r}(MnOOH)_r \cdot nH_2O$$

Cu ajutorul acestora se poate evidenția separat procesul de schimb ionic la nivelul protonilor insertați și respectiv la nivelul grupărilor -OH rezultate din sinteză, întrucât sunt susceptibili la schimb ionic atât protonii din grupările acide -Mn($\geq$IV)-O]$^-H^+$ și din grupările amfotere -$Mn^{IV}(OH)_2$, cât și protonii difuzați în benzile van der Waals la dispersie în medii acide sau la reducere electrodică prin mecanism proton-electron. Intre cele două tipuri de grupări -OH există o diferență netă ca reactivitate acido-bazică.

Capacitățile de schimb ionic ale celor două tipuri de grupări -OH (rezultate din sinteza produselor

active și în urma protonilor inserțați ulterior) depinde de:

- tăria acidă a acestor grupări, care este în funcție de starea de oxidare a manganului sau calcogenului;
- numărul, tipul și distribuția grupărilor acide (de suprafață sau de interior);
- timpul de imersie și concentrația în M^{z+}.

Dacă grupările acide de suprafață sunt capabile de schimb ionic foarte rapid, cele de interior sunt mai greu accesibile și deci schimbul lor se realizează după un anumit tip de imersie.

În acest capitol se fac referiri numai la grupările -OH prezente în structura formelor active de DMC, rezultate atât în procesul de sinteză, cât și la insertarea prin schimb ionic în urma dispersiei în soluții apoase acide. Nu se iau în discuție grupările rezultate în procesul de reducere catodică prin mecanism proton-electron.

Datorită grupărilor -OH acide atât produsele DMC, cât și DME se comportă ca acizi slabi, cu o tărie apropiată de a acidului carbonic; pentru unele forme chiar mai ridicată [1,11].

Comportarea acidă în sistem apos este stimulată cu atât mai puternic cu cât cationul metalic schimbat ionic este mai slab acid, respectiv hidroxidul său este mai bazic.

Conform celor prezentate, sunt susceptibili de schimb ionic atât protonii proveniți din grupările acide cât și cei inserțați în benzile van der Waals. S-a constatat că la o creștere a concentrației în protoni sau în alți cationi insertabili activitatea chimică și electrochimică se micșorează. Aceasta se datorează faptului că prin insertare sarcinile pozitive ale manganului scad, deoarece se micșorează sarcina formală negativă a oxigenului, prin scăderea electronegativității orbitale la creșterea parametrului de hibridizare sp^{α}.

În schimb, la trecerea în forma $Mn(\geq IV)\text{-}O]^{-}H^{+}$ activitatea chimică și electrochimică a produselor crește. Aceasta deoarece, prin tratarea probelor cu soluții de acizi oxigenați are loc un schimb ionic în care majoritatea cationilor reținuți din procesele de sinteză, cât și cei rezultați din reducere (ca de exemplu Mn(III) și Mn(II) de suprafață) sunt înlocuiți cu protoni, mărind astfel aria suprafeței active, prin mărirea numărului de grupări -OH, micșorând în acest fel *p*H-ul probelor.

Toate grupările -OH de suprafață și de interior, din punct de vedere al comportării termice, formează apa de constituție, care se elimină într-un domeniu larg de temperaturi, superior domeniului de eliminare a celorlalte forme de apă (higroscopice, zeolitice și de coordinare). Excepție fac grupările amfotere dioxidrilice $-Mn^{IV}(OH)_2$, care se elimină la temperaturi mult mai coborâte.

Se știe că majoritatea produselor obținute pe cale chimică (DMC) prezintă, în urma unui tratament termic, o pierdere în greutate și o suprafață specifică mult mai mare decât cele obținute pe cale electrochimică (DME).

Plecând de la formula structurală a lui Brenet, în formă restrânsă:

$$MnO_{2x-2}(OH)_{4-2x}.nH_2O \equiv MnO_x.(n+2-x)H_2O \equiv MnO_x.mH_2O$$

se poate calcula pierderea totală în greutate pentru un mol de MnO_2, care va fi:

$$P = (n+2-x)18 = (n+z)18 = m18,$$

unde:

$$z = 2 - x;\ m = n + z.$$

Considerând masa molară medie (aproximativă) calculată, atât pentru DMC cât și pentru DME, prin relația:

$$M = 91 + 18n - 2x,$$

procentajul pierderii în greutate al unei probe de MnO_2 activ va fi:

$$p\% = 18(n+2-x)100\ /(91+18n-2x),$$

de unde numărul moleculelor de apă legate fizic pentru un mol MnO_2 va fi :

$$n= [91p\% + 2x(900 - p\%) - 3600]\ /18(100 - p\%),$$

iar numărul total (cuprinzând și grupele -OH) va fi :

$$m = (55p\% + 16xp\%) /18(100 - p\%).$$

Deci, utilizând datele obținute prin analiză chimică și termogravimetrică se pot determina valorile pentru *m, n* și *x*, care permit stabilirea formulei structurale a unui produs activ, plecând de la una din formulele chimice derivate.

Pierderea totală a apei se realizează pentru formele active de MnO_2 cu structură de bandă la temperaturi cuprinse între 300 și 325°C. Această temperatură nu a fost aleasă arbitrar, ci pe considerente practice deoarece în acest domeniu masa probelor active de MnO_2 supuse încălzirii rămâne practic constantă.

Mai mult, analiza röentgenografică arată că la această temperatură proba activă prezintă o structură de β -MnO_2 (forma anhidră).

La temperaturi mai mari de 325°C apar evidente și pierderile în greutate datorate oxigenului mobil.

Considerând fiecare grupare -OH sub forma unei sfere de rază 1,4Å, suprafața acoperită (ocupată) de aceasta va fi:

$$S_{OH} = \pi r^2 = 6.10^{-20}\ m^2\ (6Å).$$

Fiecărei probe de MnO_2 cu masa molară:

$$M = 91 + 18n - 2x,$$

conform formulei:

$$(MnO_2)_{2x-3}(MnOOH)_{4-x}.nH_2O,$$

îi corespunde pentru un mol MnO_2, 4-2x grupe -OH. Deci, rezultă:

$$(4 - 2x)/(91 + 18n - 2x) \text{ moli OH pentru un gram de } MnO_2.$$

În aceste condiții suprafața acoperită de grupele -OH pentru un gram MnO_2 va fi:

$$S_{OH} = 36000(4 - 2x)/(91 + 18n - 2x)\ m^2.g^{-1}.$$

Din măsurătorile de suprafață a grupărilor -OH se poate determina masa molară medie pentru o anumită formă activă de MnO_2:

$$M = 36000(4 - 2x)/S_{OH},$$

care ,prin corelație, se poate compara cu masa moleculară medie evaluată din măsurători de suprafață BET, utilizând aceeași formulă:

$$M = 36000(4 - 2x)/S_{BET},$$

considerând $S_{OH} = S_{BET}$.

Practic s-a constatat că pentru majoritatea formelor active de MnO_2 prezintă $S_{OH} < S_{BET}$. Această diferență se pune pe seama prezenței grupelor amfotere - inerte, a celor slab bazice și a celor acide schimbate ionic.

Deci, diferența între suprafața BET determinată experimental și suprafața grupărilor -OH, evaluată prin calcule sau determinată experimental (metoda KI în dimetilformamidă), coroborată cu analiza chimică pentru alți cationi, a permis determinarea grupelor -OH slab bazice și a celor acide schimbate ionic.

Pe baza acestor considerente s-a reușit să se determine masele molare medii pentru cele trei grupe de produse active :

- DMC = 90,5 g/mol
- DME = 89,9 g/mol
- DMN = 87,4 g/mol

De asemenea, s-a stabilit că un gram produs activ conține pentru:

- DMC 0,0115 moli grupări -OH
- DME 0,01105 moli -OH
- DMN 0,01144 moli -OH,

dintre care disponibili pentru schimb ionic pe un mol MnO_2 vor fi:

- DMC = 11.10^{-4} moli
- DME = 9.10^{-4} moli
- DMN = 14.10^{-4} moli, care vor reține cantități egale de cationi prin procesele de schimb ionic.

Concluzii

Lucrarea reprezintă o analiză a reactivității acido-bazice și redox pentru formele active de MnO_2 cu structură de bandă, pentru care s-au elaborat, în baza unui model structural teoretic corelat cu unele date experimentale (îndeosebi spectrale), un mecanism ce explică procesele de reducere a cuplurilor redox monofazice și de schimb ionic în diverse sisteme de reacție.

Astfel, cu ajutorul metodei TOM (în aproximația hidrogenoidă monoelectronică) s-a propus un model structural explicitat prin diagrama celulară, respectiv prin curbele de distribuție a nivelelor de energie în funcție de energie, corespunzătoare sistemelor oxidice octaedrice ale manganului în stările de oxidare III și IV. În baza acestor diagrame se prezintă mecanismul de insertare cu protoni și cationi mici pentru procesele de reducere catodică și de schimb ionic (mecanismul de reducere "proton-electron" a cuplurilor redox monofazice), evidențiat experimental prin spectre electronice de reflexie și prin variația conductivității, care poate fi corelată cu modificarea ordinului de legătură în urma scindării orbitalilor pπMn-O insertabili.

Utilizând termenii structurali corespunzători dioxidului de mangan activ, se analizează reactivitatea sa acido-bazică, plecând de la formule moleculare secvențiate structural, evaluându-se masele molare medii, numărul de grupări marginale Mn-OH și numărul de centri activi capabili pentru schimbul ionic, corespunzător unui mol.

Bibliografie

1.SANDU, I., Teză de doctorat, Institutul Politehnic "Gh.Asachi" Iași, 1984
2. CALU, N., SANDU, I. și BERDAN, I., Brevet RO nr. 87856/1985
3. CALU, N., SANDU, I. și BERDAN, I., Brevet RO nr. 90070 /1986
4.SANDU, I., CALU, N. și BERDAN, I., Brevet RO nr.89886/1986.
5. CALU, N., SANDU, I. și BERDAN, I., Revue Roumaine de Chimie, **31**, nr. 2, 1986, p. 217
6. SANDU, I., CALU, N., BERDAN, I. și LUPUȚIU, M., Rev. Chim. (București), **39**, nr. 2 ,1988
7.CALU, N., SANDU, I., BOLD, A., BERDAN, I. și IORDAN, A.R., Buletinul Institutului Politehnic Iași , tom. XXXVI (XXXVIII), fasc. 1-4, 1-8, 1988
8. SANDU, I., ANGHEL, I., CALU, N. și BERDAN, I., Brevet RO nr.99585/1989
9.BELDIE, C., SANDU, I., CALU, N. și ANGHEL, I., Brevet RO: 103.903/1991
10. SANDU, I., MARCUTA, I. și ANGHEL, I., Brevet RO: 104.857/1991
11. SANDU, I., CALU, N.și BERDAN, I., Electrochimie aplicată, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, 1985, p.178, 186.
12.CALU, N., BĂLĂNESCU, El și SANDU,I., "Contribuții Științifice în chimie", Universitatea "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca, 1982, p.12.
13. BRENET, J. și colaboratorii, "Progress in Batteries & Sollar Cells", II, JEC Press Inc, New York, 1979, p.264
14. BRENET, J.P., C.R. Acad. Sei., Paris, **260**, 1965, p. 2483
15. ATLUNG, S. și JACOBSEN, T., Chemia, **3**, 1969, p. 444; Electrochim. Acta, **26** ,nr. 10, 1981, p. 1447
16. VOINOV, M., Electrochimica Acta, **26**, 1981, p.1373
17. TRUMBORE, F.A. , Pure & Appl. Chem., **52**, 1979, p. 119
18. TANABE, I., MIYAMATO, N. și CATO, Z., New Materials & New Processes, **2**, 1983, p. 28
19.BRENET, J.P., TRAORE, K. și KAPPLER, J.P., "Progr. in Batteries &Solar Cells", **1**, 1978, p.290
20. BRENET, J.P., CYRANKOWSKA, M., G.RITZER, SAKA, R. și TRAORE, K., "Progr. in Batteries &Solar Cells", **1**, 1978, p.264
21. ANDERSEN, C.K., SKRIVER, H.L. și NOHL, H., Pure & Appl.Chem, **52**, , 1979, p. 93
22. ATLUNG, S. și JACOBSEN, T., Electrochimica Acta, **26**, 1981, p. 1447
23. MASKELL, W.C., .SHAW, J.E.A. și TYE, F.L., Electrochemia Acta, **26**, 1981, p. 1403
24. KAGUNO, S.B., PARIDA, K.M. și SANT, B.R., Electrochemia Acta, **26**, 1981, p. 1147
25. VOLHARD, J., Ann, **19**, 1979, p. 318
26. DROTSCHMANN, C., Batterien, **20**, nr. 2, 1966, p. 887; Ibid., **18**, nr. 6, 1964, p. 651
27. DROTSCHMANN, C , Symposium of MnO_2 in Dry Cells, Amsterdam, aprilie 20, 1964.
28.TURLRING, G.M., Am.Mineralog, **50**, 1965, p. 170
29. VOSBOURG, W.C. și colaboratorii, J.Electrochem Soc., **108**, 1961, p. 585
30. RUETSCHI, P. și colaboratorii , Manganese Dioxide Symposium, vol.1 Cleveland Ohio, 1975, p. 12.
31.KOZAWA, A., Application of Solid Electrolytes JET Press,Cleveland Ohio, 1980, p.23.
32. SANDU, I., GULEA, A. și CIOCÎRLIE, I., Brevet RO nr.108112/1994
33. SANDU, I., GULEA, A., RUDIC, V. și ILEANA CIOCÎRLIE, Brevet MD nr.202/1995

Intrat în redacție: 18. XII 1997

ECATERINA OPREA
CONSTANTIN ANDREI

Efectul antioxidant al vitaminelor

II. Vitamina E - antioxidant pentru polietilenă

C.Z.: 577.16

The antioxidant effect of vitamin E (dl-α-tocopherol) during the thermal oxidation of low density polyethylene (LDPE), at 100°C, was studied and compared with that of an antioxidant of phenolic type - Irganox 1010- by measurements of melt flow index and ultimate elongation at several concentrations of antioxidant.

Poliolefinele sunt supuse degradării sub influența diferiților factori de mediu, dar, în special, a căldurii și luminii.

Această depreciere a calității poliolefinelor apare atât în procesele de prelucrare, cât și în timpul stocării sau utilizării.

Inhibarea proceselor de degradare în polimeri se realizează prin adăugarea de compuși cu rol protectiv-antioxidanți sau stabilizatori.

Domeniul alimentar este unul din marii utilizatori de poliolefine sub formă de ambalaje pentru alimente. Întrucât în ultimul deceniu acest domeniu s-a remarcat prin orientarea spre produse naturale, atât prin modul de obținere și preparare, cât și prin condițiile de ambalare, era normal ca aditivii din ambalaje să constituie și ei una din țintele schimbării [1-4].

Observațiile realizate asupra antioxidanților uzuali, de sinteză, pentru poliolefine, de tip fenolic sau aminic, au condus la concluzii ce nu favorizează utilizarea lor: cei de tip fenolic dețin, majoritatea, un anumit potențial toxic, iar cei aminici, pe lângă toxicitate, provoacă modificări de culoare a ambalajului depreciind aspectul estetic [5, 6].

Luând în considerație calitățile de antioxidant ale vitaminei E, structura sa de fenol împiedicat steric asemănătoare din acest punct de vedere cu antioxidanții fenolici de sinteză precum și faptul că nu presupune nici un risc din punct de vedere toxicologic, s-a demonstrat eficiența ca antioxidant a vitaminei E comparativ cu Irganox 1010-antioxidant fenolic întrerupător de lanț.

Partea experimentală

Polietilena utilizată a fost o polietilenă de densitate joasă produsă de Petrobrazi S.A. cu densitate de 0,9210 g/cm^3 și indicele de fluiditate 0,26 g/10 min.

Antioxidanții utilizați pentru aditivarea polietilenei au fost Irganox 1010 [*tetra*-kis (metilen-3-(3',5'-*di*-terțbutil-4'-hidroxifenil propionat metan] furnizat de firma Ciba-Geigy și dl-α-tocoferol-vitamina E-furnizat de firma Merck.

Concentrația teoretică a antioxidanților a fost de 0,02, 0,05 și 0,1%.

Aditiviarea polietilenei s-a realizat prin amestecare pentru omogenizare pe un valț de tip Berstorff, la temperatura de 150°C timp de 10 min. Din fiecare amestec, precum și din proba martor s-au presat plăci cu grosimea de 1 mm; din aceste plăci s-au tăiat epruvete care au fost supuse termooxidării în prezența aerului la 100°C.

Ing. ECATERINA OPREA, dr. ing. CONSTANTIN ANDREI, Institutul de Tehnologie Chimică Brazi

Tabelul 1

VARIAȚIA INDICELUI DE FLUIDITATE ÎN TIMPUL TERMOOXIDĂRII LA 100°C PENTRU PEJD STABILIZATĂ

Antioxidantul	Concentrația antioxidantului, %	Indice de fluiditate, g/10 min			
		Inițial	După 6 zile	După 12 zile	După 18 zile
-	-	0,29	0,65	-	-
Irganox 1010	0,02	0,27	0,26	0,25	0,25
	0,05	0,27	0,26	0,26	0,24
	0,1	0,35	0,34	0,33	0,31
Vitamina E	0,02	0,27	0,27	0,25	0,24
	0,05	0,29	0,28	0,27	0,26
	0,1	0,36	0,35	0,34	0,32

Au fost determinate următoarele proprietăți fizico-mecanice:

- proprietăți la tracțiune conform ASTM D 638-76, pe un aparat tip FP 10/1 (VEB) cu o viteză de tragere de 500 mm/min;
- indice de fluiditate conform ASTM D 1238-73.

Rezultate și discuții

Eficiența, ca antioxidant a vitaminei E, se apreciază prin compararea valorilor proprietăților fizico-mecanice și reologice ale probelor aditivate cu vitamina E, respectiv Irganox 1010 la concentrații egale și timp de expunere egal.

Rezultatele obținute la determinarea IF sunt prezentate în tabelul 1.

Compararea rezultatelor din tabel indică modificarea minoră a indicelui de fluiditate după 18 zile pentru toate probele aditivate.

Se evidențiază două domenii de variație a valorilor IF obținute: pentru concentrații ale antioxidanților de 0,02 și 0,05% valoarea inițială a IF se situează sub valoarea IF a PEJD, iar pentru concentrația de 0,1% antioxidant valoarea IF inițial este peste IF al PE martor.

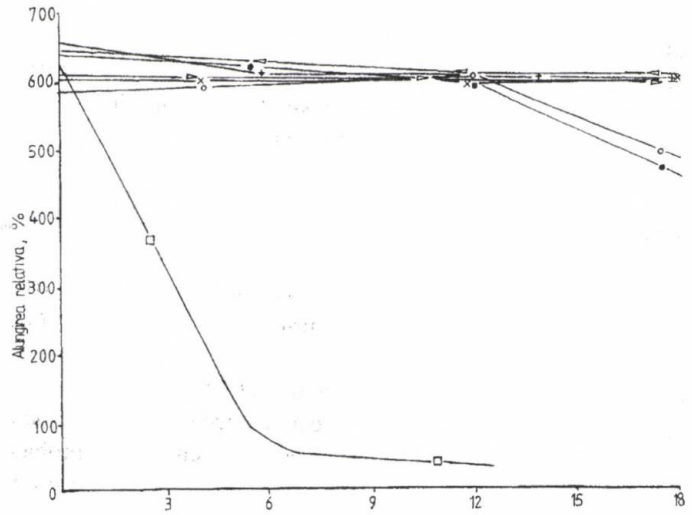


Fig. 1. Variația alungirii la rupere în timpul termooxidării la 100°C pentru PEJD stabilizată: □ PEJD nestabilizată; ▷PEJD+0,02% Irganox 1010; ○ PEJD+0,05% Irganox 1010; ◁PEJD+0,1% Irganox 1010; × PEJD+0,02% Vitamina E; ● PEJD+0,05% Vitamina E; + PEJD+0,1% Vitamina E

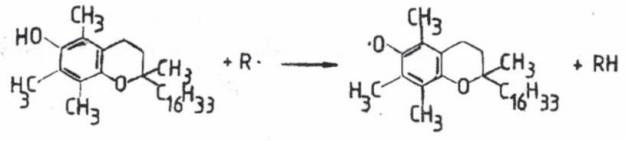
O importanță deosebită o are însă menținerea proprietăților la tracțiune. Pentru evidențierea efectului antioxidant s-a reprezentat grafic, în figura 1, alungirea relativă a probei martor și a celor stabilizate în funcție de timpul de oxidare.

Graficul indică rezultate comparativ egale pentru fiecare grupă de concentrații.

Cel mai bun comportament, variația minimă a alungirii relative, au avut probele din grupele de concentrații 0,02 și 0,1%.

Se observă că ambele probe stabilizate cu 0,05% Irganox 1010, respectiv vitamina E, prezintă o degradare rapidă după aproximativ 12 zile, panta curbei descendente accentuându-se.

Pe baza lucrărilor lui Rousseau-Richard, Claire [7, 8] se presupune că modul de intervenție a vitaminei E ca antioxidant în mecanismul de termooxidare a polietilenei se bazează pe cedarea unui atom de hidrogen către radicalii formați, ducând la dezactivarea acestora și formarea radicalului α-tocoferoxil stabil, cu o energie de stabilizare de aproximativ 10 kcal/mol.



Concluzii

Pproprietățile la tracțiune ale probelor de PEJD stabilizate cu Irganox 1010 și vitamina E, determinate pentru intervalul de timp considerat, sunt comparabile.

Totodată, în concentrațiile testate, 0,02, 0,05 și 0,1%, vitamina E este un antioxidant cu o eficiență asemănătoare cu a Irganox 1010.

Bibliografie

1. OPREA, F. și ANDREI, C., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 8, 1996, p. 719
2. DOBZL, B și ADAMIROVA, L., Brevet Cehoslovacia CS 221, 404, 1986
3. ANDREI, C., MĂRGĂRIT, V., LUNCAȘU, E. și ANDREI, D., Stabilizarea polietilenei cu vitamina E, Simpozionul "30 de ani de petrochimie la Brazi", 11-12 iunie, 1992
4. DOBZL, B. și ADAMIROVA, L., Brevet Cehoslovacia CS 221, 403, 1986
5. DOBRESCU, V. și ANDREI, C., Progrese în chimia și tehnologia poliolefinelor, Ed. Științifică și Enciclopedică, 1987, p. 146
6. SCHULER, P., Food antioxidants, Ed. Elsevier, Londra, 1990, p. 99
7. ROUSSEAU-RICHARD, C., RICHARD, C. și MARTIN, R., J. Chim. Phys., **89**, 1989, p. 2057
8. ROUSSEAU-RICHARD, C., RICHARD, C. și MARTIN, R., J. Chim. Phys., **88**, 1988, p. 167

Intrat în redacție: 24 VII 1997

GEORGE BRĂTULESCU

Sinteza unor derivați ai 4,4'-bis(arilmetoxi)azoxibenzen, potențiale cristale lichide, prin cataliza de transfer de fază

C.Z.: 547.556.2

Various new diethered by-products of 4,4'-dihydroxyazoxybenzene are easily preparated in an heterogeneous liquid-liquid medium, by phase transfer catalysis.

Dieterii 4,4'-dihidroxiazoxibenzenului sunt adesea utilizați în practică drept cristale [1,2] lichide. Sinteze cantitative ale unor eteri fenolici sunt deja realizate în mediu heterogen lichid-lichid [3,-5] prin folosirea catalizatorilor de transfer de fază. Aceste rezultate au determinat realizarea unui procedeu de sinteză a derivaților dieterici ai 4,4'-dihidroxiazoxibenzenului în mediu heterogen lichid-lichid în absența unui solvent organic, folosind drept catalizator de transfer de fază o sare cuaternară de amoniu foarte voluminoasă.

Partea experimentală

4,4'-dihidroxiazobenzenul a fost sintetizat din 4-nitrofenol (produs Fluka) în mediu puternic alcalin, prin ameliorarea procedeului clasic [11] de sinteză.

4,4'-dihidroxiazoxibenzenul a fost sintetizat prin oxidarea cu acid peracetic [11] a 4,4'-dihidroxiazobenzenului.

Ceilalți reactivi folosiți: clorurile de benzil substituite, N-(clorometil)ftalimida, aliquat 336, hidroxidul de potasiu sunt produși comerciali Fluka.

Analizele elementare au fost efectuate cu un analizor Carlo-Erba, model 1106.

Temperaturile de topire au fost determinate cu ajutorul unui aparat Boëtius.

Spectrele electronice au fost înregistrate cu un spectrometru Hewlett-Packard 8452A, în soluție de dioxan, în intervalul 200-700 nm. Soluțiile de analizat au fost păstrate la întuneric timp de 24 h înaintea efectuării măsurătorilor.

Spectrele FT-IR au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru Perkin-Elmer 1600, substanțele fiind pastilate cu ajutorul bromurii de potasiu (produs Merck, pentru analiza spectrală).

Sinteza produșilor

Obținerea 4,4'-dihidroxiazobenzen. Procedeu [11] îmbunătățit

Într-un vas metalic de inox cu volumul de 500 mL se introduc 20 mL H_2O, 56 g (1 mol) KOH solid și 10 g (0,072 moli) 4-nitrofenol. Se agită amestecul până la obținerea unei suspensii fine. Masa obținută se încălzește pe plită magnetică, sub agitare, la temperatura de 210°C. De la temperatura de 180°C începe degajarea oxigenului, culoarea masei de reacție modificându-se de la galben-portocaliu, la portocalie intens și apoi la roșu. În acest moment se ridică temperatura la 215°C. Creșterea temperaturii este însoțită de o mare degajare de gaz. Se menține temperatura la 215°C până când culoarea devine violet-închis. se oprește încălzirea vasului metalic, masa de reacție răcindu-se liber la temperatura ambiantă. Masei de reacție i se adaugă 50 mL H_2O, iar cu o soluție 10% HCl se aduce *p*H-ul la valoarea 5. În acest moment precipită produsul de reacție de culoare maro. Precipitatul se filtrează și se recristalizează dintr-un volum

Dr. chim. GEORGE BRĂTULESCU, Universitatea din Craiova, Facultatea de Științe

redus de soluție $C_2H_5OH:H_2O$=1:2 (volume). După uscare 4,4'-dihidroxiazobenzenul are culoarea galben-verzuie. Randamentul sintezei este 90% (randamentele comunicate în literatură, [11, 12] sunt cuprinse între 36-6 0%). Temperatura de topire a produsului este 216°C.

Obținerea [11] 4,4-dihidroxiazoxibenzenului

10 g 4,4'-dihidroxiazobenzen se dizolvă la cald într-un volum suficient de acid acetic glacial, astfel încât să rezulte o soluție. Se adaugă soluției formate 14 g soluție 30% H_2O și se menține amestecul rezultat 25 h la temperatura de 70-80°C. La sfârșitul intervalului de timp se verifică prezența excesului de acid peracetic cu hârtie amidoiodurată. Prin răcire precipită produsul de reacție cvasipur. Pentru o precipitare completă se diluează masa de reacție cu aproximativ 1000 mL H_2O. Produsul este filtrat și uscat. Temperatura de topire a 4,4'-dihidroxiazoxibenzenului este 224°C.

Sinteza azoxidieterilor

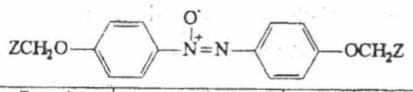
Într-un balon cu două gâturi de 50 mL prevăzut cu refrigerent de reflux și termometru se introduc 5 mL H_2O, 4,48 g (80 mmoli) KOH solid și 4,28 g (10 moli) 4,4-dihidroxiazoxibenzen. Se încălzește balonul pe baie de ulei și sub agitare până la obținerea unui amestec omogen. Se adaugă 2,6 g aliquat 336 și 80 mmoli derivat halogenat. Amestecul se menține sub agitare la temperatura de 100°C timp de 3 h. Se răcește amestecul de reacție la temperatura de 25°C și se adaugă 30 mL H_2O. Precipitatul este filtrat, uscat și purificat prin recristalizare din acid acetic glacial. Randamentele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Rezultate și discuții

Azoxidieterii sintetizați, rezultatele analizelor elementare, temperaturile de topire, randamentele sintezelor, lungimile de undă (λ) ale maximelor benzilor de absorbție și coeficienții molari de extincție (ε) pentru regiunea ultraviolet vizibil sunt prezentați în tabelul 1. Structura azoxidieterilor este confirmată și prin spectrele IR ale compușilor, principalele benzi de absorbție [6-9] fiind prezentate în tabelul 2.

Tabelul 1

DERIVAȚI DIETERICI SUBSTITUIȚI AI 4,4'-DIHIDROXIAZOXIBENZEN



Nr. compus	Z	Formula moleculară	Analiza elementară calc. găsit. %C %H %N	T_t °C	Randament, %	UV-VIS $\lambda(\varepsilon)$**
1[a]	4-ClC_6H_5	$C_{26}H_{20}Cl_2N_2O_3$	65.13 4.17 5.84 65.08 4.05 5.87	175	98	260(5563) 330(7352) 388(5781)
2[b]	4-BrC_6H_5	$C_{26}H_{20}Br_2N_2O_3$	54.92 3.52 4.92 54.85 3.47 4.91	220	99	254(6131) 330(8283) 388(6131)
3[a]	4-FC_6H_5	$C_{26}H_{20}F_2N_2O_3$	69.95 4.48 6.27 69.92 4.38 6.21	158	97	254(5226) 330(7760) 388(5680)
4[b]	4-$CH_3C_6H_5$	$C_{28}H_{26}N_2O_3$	76.71 5.93 6.39 76.65 5.67 6.29	190	98.5	266(4593) 324(5778)
5[a]	2-ClC_6H_5	$C_{26}H_{20}Cl_2N_2O_3$	65.13 4.17 5.84 65.03 4.09 5.91	143	96	258(6008) 328(8243) 386(6291)
6[a]	1-naftil	$C_{34}H_{26}N_2O_3$	80.00 5.09 5.49 79.85 4.95 5.50	158	95	274(3791) 332(4650) 400(3778)
7[a]	1-H-izoindolil-1,3(2H)-diona	$C_{30}H_{20}N_4O_7$	65.69 3.64 10.21 65.36 3.48 10.18	280d	82 (5min.)	246(9771) 306(9548) 346(6597)
8[a]	9,10-bis(metil) antracen	polimer(n=4)*	76.17 4.52 6.34	260d	53	246 288 360

Observații

a-obținuti din derivati clorurati
b-obtinuti din derivati bromurati
d-descompunere
T_t-temperatura de topire
*-gradul de polimerizare
**-λ(nm),ε(Lmol^{-1}cm^{-1});1,4-dioxan concentratie 3 10^{-4}M

Tabelul 2

PRINCIPALELE BENZI DE ABSORBȚIE ÎN IR ALE DIETERILOR DERIVAȚI AI 4,4'-DIHIDROXIAZOXIBENZEN

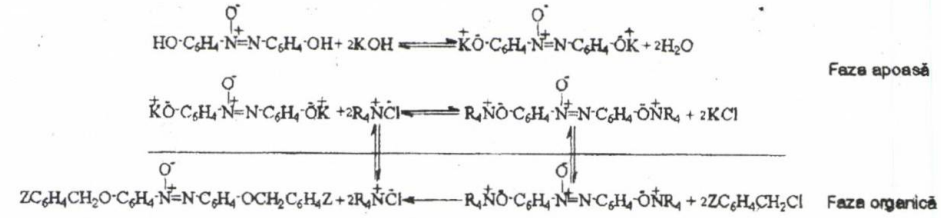
Nr. compus	ν_{Ar-H}	$\nu^{s,as}_{CH2}$ $\nu^{s,as}_{CH3}$	$\omega_{C=C}$ $\nu_{NO=N}$	ω_{Ar} ($\nu^{as}_{NO=N}$) $\delta^{t,tw}_{CH2}$ δ^{as}_{CH3}	ν^{trans}_{NO} =N	ω_{Ar} ω_{Ar-N} δ^{sc}_{CH2} δ^{s}_{CH3}	ν^{as}_{COC}	$\omega_{Ar-NO=N}$ δ^{op}_{Ar-H}	ν^{s}_{COC}	ν_{Ar-X} γ_{CH2} X=F,Cl,Br
1	3010tf	2925f 2869f	1606TF	1499TF 1469F	1423m	1387m	1245TF	1163F	1016F	822TF 639m 578m
2	3090tf	2914F 2860F	1608TF	1500TF 1464TF	1416m	1378m	1255TF	1164F	1015F	844TF 806TF 549m
3	3119tf 3078f	2925m 2874m	1601TF	1510TF 1469TF	1418m	1382F	1250TF	1158F	1021F	837TF 664F 512F
4	3031fs	2935m 2871f	1603TF	1501TF 1464TF	1421m	1389F	1255TF	1159F	1009F	838F 817m 533F
5	3078f	2915f 2854tf	1606F	1499F	1421tf	1382m	1250TF	1158m	1041m	837F 751F 532m
6	3052f	2925f 2864f	1606F	1499F 1469m	1421tf	1387f	1255TF	1174m	1011F	843m 787F 547m
7*	3050tf	2945tf	1603m	1512m 1475m	1400F	1323tf	1239F	1164m	1020m	854m 721F 533f
8	3015tf	2971tf 2910m	1596TF	1494TF	1413tf	1382f	1235TF	1168m	995F	848F 537f

Observații

TF-foarte puternic ; F-puternic ; m-mediu ; f-slab ; tf-foarte slab

* $\nu_{C=O}$: 1780m si 1737TF

Sinteza compușilor are loc într-un mediu bifazic. Faza organică este constituită din derivatul halogenat, iar faza anorganică din 4,4'-dihidroxiazoxibenzen și soluție de KOH. Mecanismul reacției corespunde substituției nucleofile [3,10] bimoleculare:



Catalizatorul aliquat 336 este o sare cuaternară de amoniu [n-$(C_8H_{17})_3CH_3N$]+Cl^-. Condițiile optime corespund la o temperatură de 100°C, o durată de reacție de 3 h și la un raport molar dintre reactivi: 4-4'-dihidroxiazoxibenzen: KOH (sol. 50%): halogenură: aliquat 336 = 1:4:4:0,30.

În aceste condiții sinteza azoxidieterilor este cantitativă. Valoarea cea mai mare a randamentului este obținută pentru 4,4'-*bis* (*p*-bromfenil)metoxiazoxibenzen. Aceste rezultate arată rolul catalitic excelent al aliquat 336.

Derivații dieterici substituiți ai 4,4'-dihidroxiazoxibenzenului prezintă trei benzi de absorbție în spectrul electronic. Două dintre acestea corespund tranzițiilor π--π* și apar în intervalul 240-400 nm și au intensitățile benzilor de absorbție medii. Tranzițiile n--π* se regăsesc în intervalul 320-400 nm.

În spectrele IR singurele benzi pure corespund grupărilor C-O-C; NO=O și Ar-H. Vibrația de valență asimetrică a grupei eter, ν^{as}_{COC}, este situată în regiunea 1235-1255 cm^{-1}. Intensitatea sa este foarte mare. Vibrația de valență simetrică a aceluiași grup, γ^{as}_{COC}, apare în intervalul 995-1040 cm^{-1}, iar intensitatea sa este mare și medie.

Vibrația de valență a grupării azoxi, în izomerii trans γ^{trans}_{NON}, are o intensitate foarte slabă, slabă sau medie. Aceasta este situată în intervalul 1400-1420 cm^{-1}. Există o singură excepție, în cazul 4,4-bis(ftalimidil)azoxibenzen, vibrația de valență a grupei azoxi de la 1400 cm^{-1} este intensă. Trebuie menționat că vibrațiile de valență ale grupării azoxi în cazul izomerilor cis sunt suprapuse cu vibrațiile grupului aromatic ω_{Ar} și vibrațiile de deformare ale grupărilor metil și metilen, intensitățile fiind foarte mari.

Vibrațiile de valență ale grupării Ar-H, sunt situate în regiunea 3010-3120 cm^{-1} iar intensitățile sunt foarte slabe.

Cele două vibrații de valență ale grupării C=O, în 4,4'-bis(ftalimidil)azoxibenzen, apar la 1780 cm^{-1}, pentru vibrația simetrică de intensitate medie și 1737 cm^{-1}, pentru vibrația asimetrică, foarte intensă.

Celelalte benzi prezente în spectrele IR rezultă prin suprapunerea vibrațiilor mai multor grupări diferite.

Concluzii

Acest procedeu de sinteză în mediu heterogen lichid-lichid, utilizând aliquat 336 drept catalizator de transfer de fază, este foarte performant la sinteza azoxieterilor aromatici, compuși utilizați ca atare sau în mixturi cu alte substanțe în domeniul cristalelor lichide.

Bibliografie

1. BLATA, L., BROUDE, V.L., FEDOTAOV, V.G., KROO, N., ROSTA, L, SZABON, J., UMAROV, L.M. și VIZI, I., Mol. Cryst. Liq. Cryst., **44**, 1978, p. 71
2. STEINSTRABER, R., Brevet Germania , 2014989, 1971
3. De LA ZERDA, L., BARAK, G. și SASSON, Y., Tetrahedron, **45**, 1989, p. 1523
4. BARRY, J., BRAM, G., DECODTS, G., LOUPY, A., PIGEON, P. și SANSOULET, J., Tetrahedron, **40**, 1984, p. 2945
5. NOUGUIER, R.M. și MCHICH, M., J. Org. Chem., **50**, 1985, p. 296
6. LANGUI, B.W., LYTHGOE, E.L. și RAYNER, L.S., J. Chem. Soc., 1952, p. 4191
7. BERWICK, M.A. și RONDEAU, R.E., J. Org. Chem., **35**, nr. 15, 1972, p. 2409
8. RADUS, S. și BRĂTULESCU, G., Afinidad, **455**, 1995, p. 53
9. ZEMSKOV, A.V., RADIONOVA, G.N., TUCHIN, Yu. G. și KARPOV, V., Zh. Prikl. Spectrosk., **49**, 1988, p. 581
10. MARCH, J., Advanced Organic Chemistry, 4ed, John Wiley & SOns, Inc., New York, 1992
11. BIGIAVI, D. și CARRARA, G., Gaz. Chim. Ital., **53**, 1923, p. 285
12. *** Handbook of Chemistry and Physics, C.D. Hodgeman, Chemical Rubber Publishing CO. Cleveland, 67ed, 1986

Intrat în redacție: 15 IV 1997

PUBLICITATE

ÎN PAGINILE REVISTEI

MATERIALE PLASTICE

SORIN ADRIAN CIUREANU
EUGENIA DONIGA

Obținerea electrolitică a aliajelor amorfe CoFeP și amorfe CoFeMP

C.Z.: 669.255

The necessity of getting amorphous films with the reached cobalt content, leads to the electrolytic method study which presents the advantage do not involve high temperatures. Thus phosphorus, a very inflammable substance, could be used as amorphousing agent.

The influence of parameters like electrolyte initial concentration, current density and temperature upon the electrolytic process was studied and correlated with chemical and structural chracateristics of resulted films.

Based on these correlations, working conditions can be set up to produce materials with desired qualities.

Aliajele metalice amorfe au pătruns în ultimul deceniu și în tehnica înregistrărilor magnetice. După ce straturile subțiri de permalloyuri cristaline au dominat industria capetelor magnetice integrate, filmele amorfe bogate în cobalt tind să înlocuiască totul [1]. Dintre acestea, sistemul CoFeP a fost puțin studiat deoarece metaloidul amortizant, fosforul, fiind inflamabil, a fost dificil de utilizat în metodele curente (călirea din topitură sau pulverizarea din plasmă), care impuneau lucru la temperaturi înalte.

O alternativă care elimină acest inconvenient este metoda electrolitică. Ea prezintă și avantajul obținerii unor filme subțiri cu tensiuni interne mici, deci cu magnetostricțiuni practic nule, având, în consecință, calități de bune materiale magnetic moi, perfect adaptate cerințelor impuse la producerea capetelor magnetice integrate [2].

Metoda oferă și posibilitatea unor interesante studii teoretice privind relația dintre condițiile de lucru, structura și proprietățile filmelor subțiri rezultate [3].

Metoda constă în reducerea catodică a ionilor din soluție, cu folosirea unei densități de curent cât mai mari posibil. Se creează, în acest fel, condițiile în care faza solidă se formează cu o viteză foarte mare, ceea ce face imposibilă construirea unei rețele cristaline.

Partea experimentală

Instalația de electroliză

Instalația de laborator, prezentată schematic în figura 1, constă dintr-o celulă electrolitică, cu tensiune la borne și curent reglabile și cu posibilitatea de încălzire a electrolitului.

Cuva de electroliză, cu un volum util de 200 cm^3, a fost confecționată din material plastic.

Anodul de formă plană, cu suprafața 1 cm^2, a fost confecționat din platină. Catodul, confecționat din cupru, a avut suprafața utilă de 0,5 cm^2 (2 x 1 cm x 0,25 cm).

Suprafața electrozilor a fost pregătită corespunzător înainte de fiecare determinare. Platina a fost spălată cu apă distilată și apoi uscată. Catodul de cupru a fost lustruit și degresat chiar înainte de introducerea în instalație. În funcție de calitatea suprafețelor s-a utilizat degresarea în amestec de solvenți organici (toluen, acetonă și alcool) sau în soluție alcalină, conținând carbonat, silicat și fosfat de sodiu.

Dr. ing. SORIN ADRIAN CIUREANU, Centru de Calcul CFR, București, dr. ing. EUGENIA DONIGA, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială

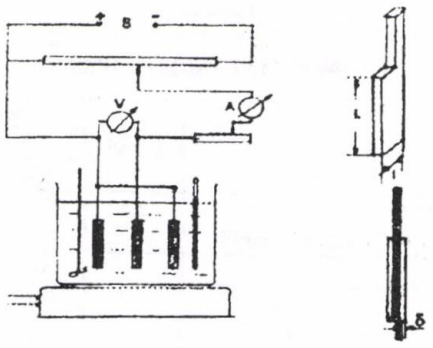


Fig. 1. Schema instalației de obținere electrolitică a aliajelor amorfe. Forma și dimensiunile stratului catodic: L = 10 mm; l = 2,5 mm

Aparatură și reactivi

Un difractometru DRON 3, cu anod de molibden, a fost utilizat pentru analizele de difracție cu raze X. S-a folosit intervalul unghiular $2\theta = 10\text{-}50^{o}$. Probele au fost expuse la un fascicul de raze X cu spectru discret, nefiltrat.

Conținutul de Co și de Fe din aliajele formate a fost determinat prin spectrometrie de absorbție atomică folosind un aparta Pye Unicam SP 90A.

Pentru stabilirea valorii *p*H în soluțiile supuse electrolizei s-a folosit pH-metrul digital Radekys OP-208/1.

Toți reactivii utilizați au fost de puritate analitică. Soluțiile utilizate în experimentele electrolitice s-au obținut prin diluarea corespunzătoare, cu apă bidistilată, a unor soluții etalon stoc.

Rezultate și discuții

Parametrii de lucru

Principalii parametri, ce determină calitatea filmului depus, sunt:

- compoziția soluțiilor și concentrația componenților;
- densitatea de curent;
- temperatura de depunere;
- timpul de electroliză.

Compoziția electrolitului și concentrațiile componenților săi

Este parametrul care determină compoziția aliajului.

Conform indicațiilor din literatura de specialitate [4-6], depunerea simultană a cobaltului, fierului și fosforului poate fi realizată din două feluri de soluții electrolitice:

- băi simple de cloruri sau sulfați, acide ($pH \leq 1$);
- băi complexe, cu precădere cele de acid sulfanilic, cu $pH \geq 2,5$.

Lucrarea prezintă rezultatele obținute prin folosirea băilor ale căror compoziții sunt prezentate în tabelele 1 și 2.

Cea mai dificilă problemă în procesul obținerii unor aliaje pe cale electrolitică este controlul compoziției aliajului prin proporțiile dintre constituenții electrolitului. Cazul cel mai simplu ar fi acela în care fracția molară a constituentului *i* este aceeași și în soluție și în aliaj. În diagrama din figura 2 cazurile de acest tip sunt reprezentate de punctele plasate pe diagonală. Practic, acest lucru se întâmplă rar, numai în cazul în care cinetica procesului de electrod este identică pentru toți ionii care se reduc pe catod. În majoritatea cazurilor, viteza de reducere depinde, în afară de concentrațiile ionilor reactanți, de numeroși alți factori: natura suportului, starea suprafeței, domeniul de curent și de potențial, temperatura, *p*H, forma simplă sau complexă sub care se găsește ionul reductibil în soluție etc. Complexitatea problemei face dificilă tratarea ei teoretică și, de aceea, relația dintre compoziția aliajului și concentrația ionilor din soluție se stabilește experimental pentru fiecare caz în parte. Astfel de relații au fost stabilite pentru băile folosite și ele sunt prezentate în tabelele 1 și 2 și în figurile 2 și 3.

Tabelul 1

DEPENDENȚA COMPOZIȚIEI ALIAJULUI DE COMPOZIȚIA SOLUȚIEI ÎN CAZUL UNOR ALIAJE AMORFE BINARE

Aliajul	Soluția	pH-ul	Fracții molare ale componenților			
			în soluție		în aliaj	
			x_{Co}	x_{Fe}	x_{Co}	x_{Fe}
Co-Fe	$Co(SO_3NH_2)_2 4H_2O$...0,3 mol/l $Fe(SO_3NH_2)_2 nH_2O$...0,02-0,04 mol/l	2,5	0,94 0,88	0,06 0,12	0,975 0,915	0,025 0,085
			x_{Co}	x_P	x_{Co}	x_P
Co-P	$CoCl_2.6H_2O$.....0,75 mol/l H_3PO_3 ..... 0,49 mol/l H_3PO_4 ..... 0,51 mol/l	1,0	0,43	0,57	0,78	0,22
Co-P	$CoCl_26H_2O$ ..... 0,13 mol/l $NaH_2PO_2.H_2O$..... 0,19 mol/l	0,8	0,40	0,60	0,78	0,22

Tabelul 2

DEPENDENȚA COMPOZIȚIEI ALIAJULUI DE COMPOZIȚIA SOLUȚIEI ÎN CAZUL UNOR ALIAJE AMORFE BINARE

Aliajul	Soluția	pH-ul	Fracții molare ale componenților					
			în soluție			în aliaj		
			x_{Co}	x_{Fe}	x_P	x_{Co}	x_{Fe}	x_P
Co-Fe-P	$Co(SO_3NH_2)_2 4H_2O$...0,3 mol/l $Fe(SO_3NH_2)_2 nH_2O$...0,02-0,04 mol/l $NaH_2PO_2H_2O$.....0,07 mol/l $NH_4OSO_2NH_2$,.....0,09 mol/l NH_2KONH_2 .....0,33 mol/l	2,5	0,77 până la 0,73	0,05 până la 0,10	0,18 până la 0,17	0,81 până la 0,78	0,02 până la 0,05	0,17 până la 0,18
Co-Fe-P	$CoCl_2.6H_2O$.....0,75 mol/l $FeCl_2$ .....0,05 mol/l H_3PO_3 ..... 0,49 mol/l H_3PO_4 ..... 0,51 mol/l	1,0	0,42	0,03	0,55	0,75	0,02	0,23
Co-Fe-P	$Co(SO_3NH_2)_2 4H_2O$...0,46 mol/l $Fe(SO_3NH_2)_2 nH_2O$...0,09 mol/l $NaH_2PO_2H_2O$.....0,07 mol/l $NH_4OSO_2NH_2$,.....0,09 mol/l NH_2KONH_2 .....0,33 mol/l	2,5	0,81	0,16	0,03	0,83	0,10	0,07

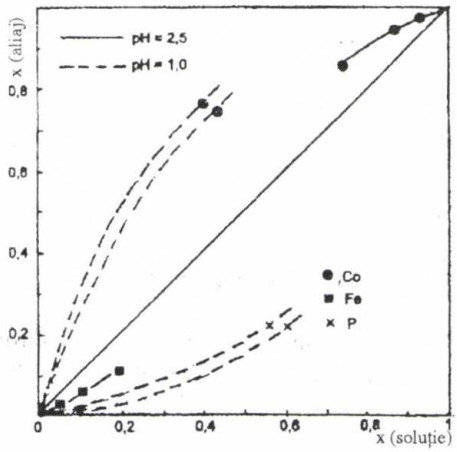


Fig. 2. Depunerea preferențială a Co în aliajele amorfe Co-P și Co-Fe

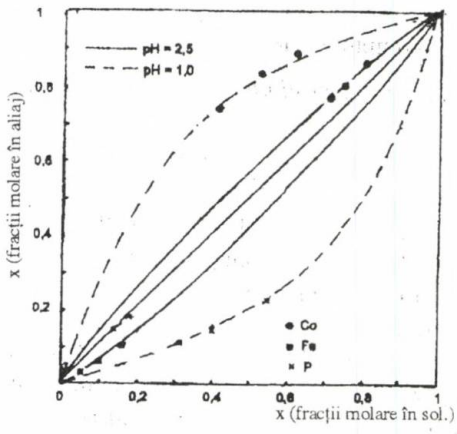


Fig. 3. Relația dintre concentrația componenților în aliaj și cea din soluție la sistemele ternare Co-Fe-P

Se constată o puternică depunere preferențială a Co în soluții acide, ceea ce face extrem de dificil controlul compoziției aliajului. Spre deosebire de acestea, în băile cu *p*H > decât 2, pentru aliajele binare CoP și CoFe, dar și pentru cele ternare CoFeP, fracția molară a unui component în aliaj este destul de apropiată de cea din soluție. Devine în acest fel posibilă obținerea unor aliaje de compoziție dorită, prin manevrarea rapoartelor dintre concentrațiile componenților soluțiilor.

Controlul compoziției cu ajutorul datelor din figura 3 conduce la următoarele formule de aliaje:

$(Co_{95}Fe_5)_{80}P_{20}$	$(Co_{95}Fe_5)_{85}P_{15}$	$(Co_{95}Fe_5)_{90}P_{10}$
$(Co_{90}Fe_{10})_{80}P_{20}$	$(Co_{90}Fe_{10})_{85}P_{15}$	$(Co_{90}Fe_{10})_{90}P_{10}$
$(Co_{85}Fe_{15})_{80}P_{20}$	$(Co_{85}Fe_{15})_{85}P_{15}$	$(Co_{85}Fe_{15})_{90}P_{10}$

Compozițiile reale au fost determinate prin analiza chimică a aliajelor obținute. S-a folosit spectrometria de absorbție atomică pentru determinarea conținutului de Co și Fe și spectrometria de absorbție moleculară în domeniul vizibil pentru determinare conținutului de P.

Analizele chimice au condus la rezultate ce prezentau diferențe mai mici de un atom pe moleculă, față de cele preconizate.

Pe lângă sistemele ternare au fost realizate și o serie de aliaje cuaternare, prin înlocuirea unei cantități din componentul amorfizant, P, cu diferite metale ce pot forma faze amorfe cu Co și Fe. În exeprimentele realizate, fosforul a fost înlocuit parțial cu crom, staniu sau molibden. Alegerea lor a fost determinată de posibilitatea de reducere pe catod simultan cu Co^{+2} și Fe^{+2}, fie datorită apropierii potențialelor de reducere, fie datorită ușurinței cu care are loc descărcarea lor catodică, datorată caracterului lor puternic electropozitiv.

Densitatea de curent

Densitatea de curent pe catod, i = I/s, este un parametru hotărâtor în procesul de amorfizare. Este acceptată ca măsură a vitezei de depunere, deci a vitezei de formare a fazei solide. Deoarece curentul total I este suma curenților parțiali corespunzători reducerii fiecărui ion, se poate scrie:

$$I = I/s = \Sigma\, i_i$$

În cazul celor trei componente alese, procesele de electrod și potențialele de echilibru corespunzătoare (corespunzătoare valorii i = 0) sunt:

$Co^{2+} + 2e^- <\!\!\longrightarrow Co$	$E^o_{Co} = -0{,}277$ V
$Fe^{2+} + 2e^- <\!\!\longrightarrow Fe$	$E^o_{Fe} = -0{,}440$ V
$H_3PO_3 + 2H^{+} + 2e^- <\!\!\longrightarrow H_3PO_2 + H_2O$	$E^o = -0{,}500$ V
$H_2PO_2^- + 2e^- <\!\!\longrightarrow P + 2HO^-$	$E^o = -1{,}820$ V
$H_3PO_4 + 5H^{+} + 5e^- <\!\!\longrightarrow P + 4H_2O$	$E^o = -0{,}410$ V

Prin aplicarea unei tensiuni suficient de mare pentru a realiza curenți foarte mari, sensul proceselor se deplasează total spre dreapta, reacția inversă fiind neglijabilă. Curentul la care are loc depunerea celor trei elemente are expresia:

$$i_{Co} + i_{Fe} + i_P = i\ [Å x cm^{-2}]$$

Dacă nu se produc și reacții paralele, între care cea mai probabilă ar fi descărcarea catodică a hidrogenului, valorile curenților determină compoziția aliajului:

$$100 x i_{Co} / i = \%Co; \qquad 100 x i_{Fe} / i = \%Fe; \qquad 100 x i_P / I = \%P$$

Evitarea reducerii ionilor de hidrogen este deosebit de importantă, deoarece hidrogenarea aliajelor determină scăderea accentuată a calității lor de materiale magnetic moi [6]. În acest scop au fost utilizate două procedee:

- micșorarea concentrației ionilor de hidrogen (ridicarea *p*H);
- trecerea curentului în scurte intervale de timp, pentru a nu permite dezvoltarea bulelor de hidrogen gazos.

Pentru al doilea procedeu a fost utilizat un dispozitiv de întrerupere periodică a tensiunii.

Densitatea de curent limită la care începe amorfizarea a fost stabilită prin analiza rezultatelor de difracție cu raze X. Folosind un difractometru DRON 3, cu anod de molibden și baleind intervalul unghiular între limitele $2\theta = 10\text{-}50^o$, s-au înregistrat curbele de difracție (prezentate în figura 4). Valorile reprezentate sunt corectate în raport cu semnalul de bază, datorat substratului.

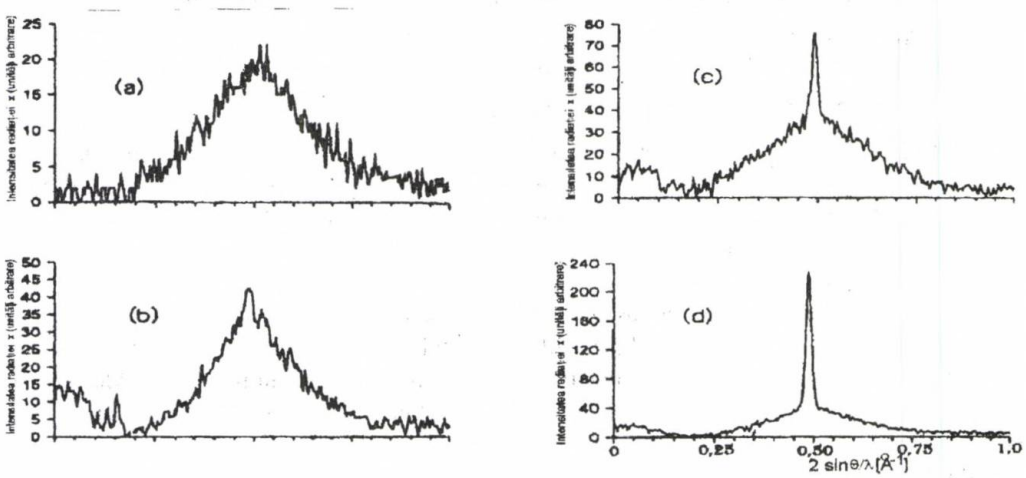


Fig. 4. Difractogramele filmelor catodice obținute la diferite densități de curent:
a și b-densități de curent care produc amorfizare; c și d-densități de curent prea mici pentru amorfizare

Așa cum este bine cunoscut, instalarea fenomenului de amorfizare este evidențiată prin prezența unor maxime de difracție foarte largi. Pentru sistemul analizat, amorfizarea începe de la densitatea de curent corespunzătoare curbei b, ceea ce înseamnă $i > 0,2$ Å x cm^{-2}.

Temperatura de electrodepunere

Băile de electroliză folosite pentru obținerea aliajelor amorfe au temperaturi optime de lucru cuprinse între 50 și 90°C. Băile acide cer o temperatură mai ridicată (70 până la 90°C) pentru a favoriza degajarea rapidă a hidrogenului format.

Dacă în procedeul folosit se iau măsuri pentru a micșora la minim formarea hidrogenului, este posibil ca depunerea să poată fi condusă și la temperaturi mai mici. Acestea nu pot coborî, însă, sub temperatura de 30°C, deoarece viteza de formare a metaloidului necesară amorfizării (P), substanță greu reductibilă, devine prea mică.

Experimentele au fost realizate în intervalul 30-60°C, iar temperatura optimă (50°C) a fost stabilită în funcție de caracteristicile filmelor formate.

Timpul de electrodepunere

Prin timpul de electroliză au fost impuse grosimi între 2 și 20 μm, considerând un randament al băii de 95%:

$$m = \eta \frac{A}{zF} I\tau \Longrightarrow \tau = s\delta\gamma zF/\eta IA$$

în care:

τ este durata procesului de electroliză;

s - suprafața catodului = 2 x 0,25 cm^2;

δ - grosimea peliculei depuse = 2÷20 μm;

γ = densitatea aliajului = $x_{Co}\cdot\gamma_{Co} + x_{Fe}\cdot\gamma_{Fe} + x_P\gamma_P = 7,57$ g x cm^{-3};

I - curentul de electroliză = is = 0,2 x 0,5 = 0,1 Å;

F - 96.500 C/echivalent g;

A / z - echivalentul gram al aliajului = $\Sigma x_i \cdot A_i / z_i = 25,94$ g/echiv.

Din calcul rezultă un timp de electroliză de 15 s pentru o grosime de 2 μm și de 150 s pentru o grosime de 20 μm.

Din cauza impreciziei în evaluarea randamentului pentru fiecare caz concret în parte, timpul impus este numai o primă aproximație în aprecierea grosimii filmului. În fiecare caz grosimea peliculei a fost determinată din masa aliajului depus, obținută prin cântărirea inițială și finală a electrodului la microbalanța analitică:

$$\delta = V/s = m / \gamma.s = (m_f - m_i) / \gamma.s$$

Tabelul 3

CARACTERISTICILE MONOSTRATURILOR DE ALIAJ AMORF CoFeP OBȚINUTE PRIN ELECTRODEPUNERE

Nr. probei	Compoziția propusă	Compoziția rezultată	$\gamma = \Sigma\gamma_i x_i$ [g/cm³]	m.10⁴ [g]				δ, [μm]			
				a	b	c	d	a	b	c	d
1	$(Co_{94}Fe_6)_{80}P_{20}$	$Co_{77}Fe_3P_{18}$	7,57	7,6	18,8	37,6	75,2	2	5	10	20
2	$(Co_{94}Fe_6)_{85}P_{15}$	$Co_{80}Fe_4P_{16}$	7,72	11,6	23,2	46,4	81,0	3	6	12	21
3	$(Co_{94}Fe_6)_{90}P_{10}$	$Co_{85}Fe_5P_{10}$	8,14	8,2	24,4	44,6	79,2	2	6	11	19
4	$(Co_{94}Fe_6)_{95}P_5$	$Co_{90}Fe_5P_5$	8,49	8,4	21,2	50,8	84,8	2	5	12	20
5	$(Co_{90}Fe_{10})_{80}P_{20}$	$Co_{72}Fe_8P_{20}$	7,40	7,4	18,5	37,0	70,4	3	5	10	20
6	$(Co_{90}Fe_{10})_{85}P_{15}$	$Co_{77}Fe_9P_{14}$	7,81	11,8	19,6	39,0	78,0	3	5	10	20
7	$(Co_{90}Fe_{10})_{90}P_{10}$	$Co_{82}Fe_9P_9$	8,17	12,2	24,4	40,8	81,6	3	6	10	20
8	$(Co_{85}Fe_{15})_{80}P_{20}$	$Co_{68}Fe_{13}P_{19}$	7,34	11,0	22,0	36,6	73,2	3	6	10	20
9	$(Co_{85}Fe_{15})_{85}P_{15}$	$Co_{73}Fe_{14}P_{13}$	7,83	7,8	23,4	43,0	78,0	2	6	11	20
10	$(Co_{85}Fe_{15})_{90}P_{10}$	$Co_{76}Fe_{13}P_{11}$	7,49	7,4	18,6	37,4	74,8	2	5	10	20

Tabelul 4

CARACTERISTICILE MONOSTRATURILOR DE ALIAJ AMORF CoFePM OBȚINUTE PRIN ELECTRODEPUNERE

Nr. probei	Compoziția propusă	Compoziția rezultată	$\gamma = \Sigma\gamma_i x_i$ [g/cm³]	m.10⁴ [g]				δ, [μm]			
				a	b	c	d	a	b	c	d
11	$(Co_{95}Fe_5)_{80}(PCr)_{20}$	$Co_{77}Fe_5P_{15}Cr_3$	7,73	11,6	19,4	34,8	81,0	3	5	9	21
12	$(Co_{95}Fe_5)_{85}(PCr)_{15}$	$Co_{80}Fe_4P_{12}Cr_3$	7,86	7,8	23,4	39,2	78,4	2	6	10	20
13	$(Co_{95}Fe_5)_{90}(PCr)_{10}$	$Co_{83}Fe_3P_8Cr_2$	8,24	12,4	20,6	32,0	86,6	3	5	8	21
14	$(Co_{95}Fe_5)_{95}(PSn)_5$	$Co_{90}Fe_4P_3Sn_2$	8,60	8,6	25,8	42,0	86,0	2	6	10	20
15	$(Co_{90}Fe_{10})_{80}(PSn)_{20}$	$Co_{72}Fe_9P_{10}Sn_{10}$	7,95	7,8	15,8	31,6	73,2	2	4	8	19
16	$(Co_{90}Fe_{10})_{85}(PSn)_{15}$	$Co_{77}Fe_9P_{10}Sn_4$	8,03	12,0	20,0	44,2	84,0	3	5	11	21
17	$(Co_{90}Fe_{10})_{90}(PSn)_{10}$	$Co_{82}Fe_9P_5Sn_4$	8,31	16,6	24,8	41,4	87,0	4	6	10	21
18	$(Co_{85}Fe_{15})_{80}(PMo)_{20}$	$Co_{68}Fe_{13}P_{15}Mo_4$	7,68	7,6	19,2	34,6	76,8	2	5	9	20
19	$(Co_{85}Fe_{15})_{85}(PMo)_{15}$	$Co_{73}Fe_{13}P_{10}Mo_3$	8,09	8,0	16,2	40,4	80,8	2	4	10	20
20	$(Co_{85}Fe_{15})_{90}(PMo)_{10}$	$Co_{76}Fe_{13}P_8Mo_3$	8,24	16,3	24,8	33,0	78,2	4	6	8	19

Caracterizarea peliculelor amorfe obținute

Au fost obținute monostraturi de aliaje amorfe ternare cu caracteristicile date în tabelul 3.

Aliajelor cuaternare au fost realizate prin adăugarea la soluțiile de electroliză a unor mici cantități de $SnSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$ sau $MoSO_4$. Prin analiza chimică a peliculelor s-au obținut compozițiile prezentate în tabelul 4.

Atât la aliajele ternare, cât și la cele cuaternare, pentru fiecare compoziție au fost realizate câte patru straturi (a, b, c și d) de grosimi diferite. Diferențele de compoziție au fost de ± 0,25 atomi/moleculă și în exprimarea formulei numărul de atomi din fiecare element a fost rotunjit la numărul întreg apropiat. Erorile de cântărire la microbalanță au fost de $\pm 0{,}2 \cdot 10^{-4}$ g.

Concluzii

Tehnica de ultimă oră a înregistrărilor magnetice a impus un nou tip de structură: filmele amorfe cu conținut ridicat de cobalt.

În lucrare s-a prezentat posibilitatea obținerii lor pe cale electrolitică și modul în care parametrii de lucru: compoziția și concentrația inițială a electrolitului, densitatea de curent, timpul și temperatura de electrodepunere influențează calitatea filmelor rezultate. Pe baza corelațiilor stabilite se prefigurează posibilitatea obținerii unor filme cu compoziții și caracteristici dorite, prin alegerea corespunzătoare a condițiilor inițiale de lucru.

Bibliografie

1. FUJIWARA, H., J. Appl. Phys., **73**, nr. 10, 1993
2. REINHOLD, H., Technologie und Anwendung magnetischer Werkstoffe, VEB Verlag Technik, Berlin, 1995
3. MYDOSH, I.A., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **157/158**, 1996, p. 606
4. BRENNER, A., J. Res. Nat. Bur. Stand., **47**, 1950, p. 109
5. MUNTEANU, C., Metale amorfe, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași, 1995, p. 17
6. KAI YUAN Ho., IEEE Trans. on Magn., **25**, 1990, p. 5

Intrat în redacție: 25 IX 1997

MIHAI CONTINEANU
LUMINIȚA ISAC

Cinetica dispariției termice a speciilor radicalice formate la radioliza acidului selenios

C.Z.: 532.7

A comparative kinetic study upon the thermal dispperance of the SeO_2^- ion-radical, made up at the γ iradiation of the H_2SeO_3 and D_2SeO_3 polycristaline samples. An adequate radiolysis mechanism for the selenoius acid was proposed. The SeO_2^- centres thermal disapperance showed a first degree kinetics.

Radioliza oxicompușilor cu seleniu a făcut obiectul câtorva studii. De la prima lucrare a lui Atkins [1], care a semnalat formarea radicalilor $\dot{SeO}_2^-$ și $\breve{SeO}_3^-$ la iradierea compușilor cu seleniu, s-au adăugat alte câteva studii efectuate pe seleniți acizi [2], triseleniți [3] și seleniați [4].

Jardine și alții [5], iradiind monocristale de H_2SeO_3 și D_2SeO_3 au pus în evidență pe lângă despicările hiperfine cu nucleul izotopului ^{77}Se cu spin nuclear I = 1/2 și despicări suplimentare datorate interacției cu protonul, respectiv deuteronul.

În lucrarea [6] s-au caracterizat, folosind tehnica RPE, speciile paramagnetice formate în urma transformărilor chimice produse de radiațiile γ asupra H_2SeO_3 și D_2SeO_3.

Despicările hiperfine înregistrate la amplificări mari au permis calculul tensorilor g și tensorilor hiperfini care au dat informații privind natura și simetria radicalilor formați. S-a calculat densitatea de spin a electronului impar pe atomul de seleniu, respectiv de oxigen, precum și unghiul de legătură dintre atomii speciei radicalice $\dot{SeO}_2^-$.

Înregistrarea spectrelor RPE [6], pe probe policristaline de H_2SeO_3 și D_2SeO_3 iradiate cu doze mari, a permis punerea în evidență a unor despicări suplimentare, demonstrând că electronul impar din specia radicalică $\breve{SeO}_2^-$ interacționează foarte slab și cu nucleul atomului de hidrogen, respectiv deuteriu.

În literatura de specialitate deși există lucrări referitoare la radioliza compușilor oxigenați ai seleniului [7], ele sunt axate în special pe identificarea și determinarea parametrilor spectrali ai speciilor radicalice. Nu a fost luată în considerare cinetica recombinării termice a acestor centri. Din acest motiv, în lucrare este studiat acest aspect în cazul radiolizei H_2SeO_3 în comparație cu D_2SeO_3. Abordarea acestei probleme este interesantă pentru a obține informații asupra mecanismului dispariției termice a acestor radicali.

Partea experimentală

Pentru iradiere s-a utilizat H_2SeO_3 Riedel de Häen. Acidul selenios deuterat a fost preparat în laborator prin reacția bioxidului de seleniu cu apa deuterată (99,99 %). Excesul de D_2O s-a îndepărtat prin evaporare lentă, la temperatura camerei și, în final, s-au obținut cristale de D_2SeO_3.

Probe policristaline de H_2SeO_3 și D_2SeO_3 s-au iradiat la temperatura camerei utilizând o sursă de ^{137}Cs cu activitate de $5,5 \cdot 10^{12}$ Bq având o doză debit de $4 \cdot 10^2$ Gy/h.

Spectrele RPE s-au înregistrat cu un spectrometru ART 5 care operează în banda X, având o modulație de 100 kHz.

Pentru calculul factorului g s-a utilizat ionul Mn^{2+} în matricea de CaO.

Prof. dr. chim. MIHAI CONTINEANU, Universitatea București, Facultatea de Chimie; chim. LUMINIȚA ISAC, Universitatea Transilvania, Catedra de Chimie

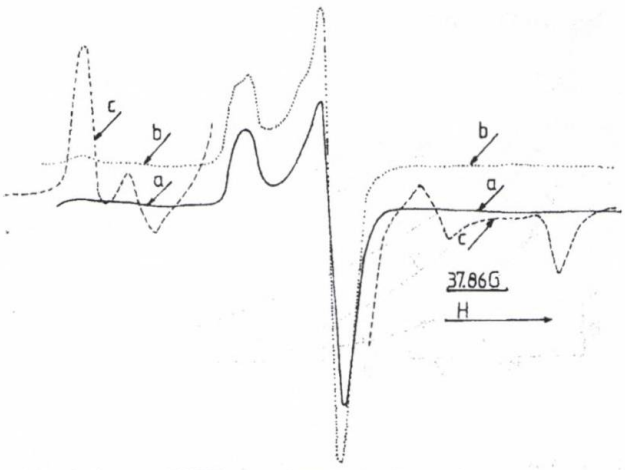


Fig. 1. Spectrul RPE al unei probe iradiate γ, la temperatura camerei: a) H_2SeO_3; b) D_2SeO_3; c) același spectru cu "a" dar amplificat de 10 ori

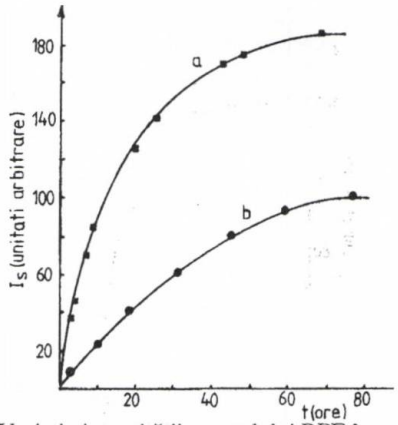


Fig.2. Variația intensității semnalului RPE în funcție de doza integrală de iradiere ($D=2,4x10^3$ Gy/h): a) acumularea radicalilor $SeO_2^{\cdot-}$ din H_2SeO_3; b) acumularea radicalilor $SeO_2^{\cdot-}$ din D_2SeO_3

Rezultate și discuții

Prin iradierea la temperatura camerei a probelor policristaline de H_2SeO_3 (D_2SeO_3), s-au înregistrat spectre RPE intense, cu simetrie subaxială atribuite speciei radicalice $SeO_2^{\cdot-}$ [6]. Spectrele RPE constau dintr-o linie centrală intensă și din doi sateliți a căror intensitate este de aproximativ același ordin de mărime cu al abundenței naturale a izotopilor ^{77}Se și ^{76}Se.

Componentele laterale, care se observă la amplificări mari, se datorează interacției electronului impar din specia radicalică $SeO_2^{\cdot-}$ cu momentul magnetic al nucleului de ^{77}Se, abundență naturală 7,6% și spin nuclear I = 1/2. În figura 1 se prezintă spectrul RPE al ion-radicalului $SeO_2^{\cdot-}$ rezultat la iradierea unei probe de H_2SeO_3 și D_2SeO_3, la temperatura camerei.

Pentru a obține informații despre comportarea la iradiere a celor doi acizi s-a urmărit acumularea cu doza de iradiere a centrilor paramagnetici formați. În acest scop s-au efectuat iradieri, la temperatura camerei pe cantități egale din cele două substanțe, cu o doză debit $4,2x10^2$ Gy/h.

Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2, unde este reprezentată intensitatea semnalului RPE (I_s) în unități arbitrare, în funcție de timpul de iradiere (respectiv doza). Din curbele trasate rezultă, în primul rând, similitudinea de comportare. La ambele substanțe se constată că, la doze mici, intensitatea semnalului RPE dată de specia $SeO_2^{\cdot-}$ crește liniar cu doza de iradiere, pentru ca la doze mari, această creștere să fie mai mică și să tindă către un palier. Curbele ating un maxim după aproximativ 60 h de iradiere ($2,4x10^3$ Gy). Această comportare dovedește că la iradiere, pe lângă procesul de formare a radicalilor, intervine și cel de dispariție, tot sub acțiunea radiațiilor. Când s-a atins palierul, vitezele celor două procese (de formare și dispariție) devin egale.

Se mai remarcă faptul că, concentrația de radicali $SeO_2^{\cdot-}$ formată la iradierea H_2SeO_3 este aproape de două ori mai mare decât cea formată la iradierea D_2SeO_3.

Pentru a studia stabilitatea termică a radicalilor formați la radioliza celor doi acizi s-au trasat, mai întâi, izocronele de reacție. În acest scop, probe conținând cantități egale din cei doi acizi au fost iradiate γ după care au fost încălzite câte 5 min, din 10 în 10°C, începând de la temperatura camerei până la temperatura de dispariție totală a radicalilor. De fiecare dată s-au înregistrat spectrele RPE.

În figura 3 este reprezentată variația intensității semnalului (I_s) în funcție de temperatura de încălzire.

Din figura 3 se constată că, în condițiile de lucru menționate, radicalii $SeO_2^{\cdot-}$ încep să se recombine de la aproximativ 40°C și dispar complet la 80°C, pentru H_2SeO_3, respectiv 70°C pentru D_2SeO_3.

Curbele trasate în figura 3 furnizează două informații importante:

a) stabilitatea termică foarte mică a speciei $SeO_2^{\cdot-}$ formată la iradierea acidului selenios în comparație cu stabilitatea aceleiași specii formate la radioliza altor seleniți [8];

b) se remarcă intervalul îngust de temperaturi pe care are loc dispariția radicalului $SeO_2^{\cdot-}$.

Aceste constatări experimentale referitoare la stabilitatea termică relativ joasă a radicalului $SeO_2^{\cdot-}$ este, în realitate, determinată de stabilitatea termică redusă a rețelei cristaline.

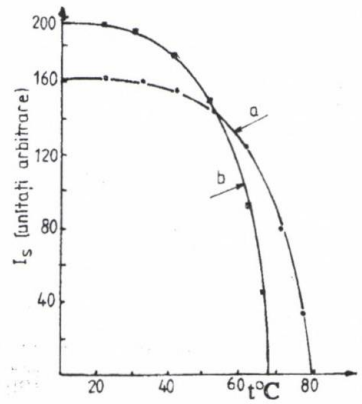


Fig. 3. Variația intensității semnalului RPE funcție de temperatura de încălzire, pentru: a) H_2SeO_3 iradiat γ; b) $DeSeO_3$ iradiat γ

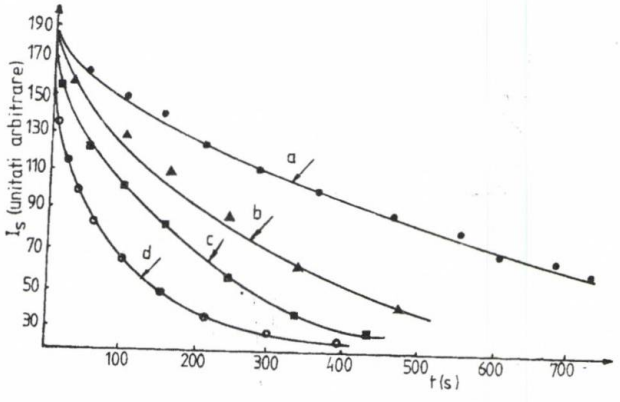


Fig. 4. Dependența intensității semnalului RPE pentru D_2SeO_3 la temperaturile: a) 55°C; b) 60°C; c) 62,5°C; d) 65°C

Studiul cinetic a constat din înregistrarea izotermă a intensității semnalului RPE în funcție de timp. Temperaturile la care s-a lucrat au fost stabilite de domeniul de dispariție a radicalilor, indicat de izocronele de reacție ale celor două substanțe.

În figura 4 se exemplifică variația izotermă a intensității semnalului RPE (I_s) pentru D_2SeO_3 la patru temperaturi.

Se observă că dispariția radicalilor se face cu atât mai repede cu cât temperatura este mai ridicată. La fiecare temperatură are loc la început o scădere mai puternică a concentrației de radicali, după care se atinge un palier. Această comportare dovedește că există radicali care nu mai dispar la temperatura respectivă.

Cu cât temperatura este mai ridicată, dispariția radicalilor se face mai repede, iar palierul este mai jos.

Procesul de recombinare termică a centrilor paramagnetici de tipul SeO_2^- formați în probele iradiate de acid selenios se datorează creșterii mobilității acestor specii sub acțiunea temperaturii. Într-adevăr, după cum se cunoaște, ridicarea temperaturii mărește vibrația rețelei cristaline, ceea ce produce slăbirea fortelor de legătură care mențin trapați radicalii în rețea.

Încercând ecuațiile cinetice cunoscute pentru toate perechile de valori concentrație (I_s) - timp, s-a găsit că se verifică o lege cinetică de ordinul unu.

În figura 5 se exemplifică variația $\lg I_s$ (unde I_s este intensitatea semnalului) în funcție de timpul de încălzire la temperatura de 65°C în cazul D_2SeO_3. Se observă că se obține o dreaptă. Din pantele dreptelor

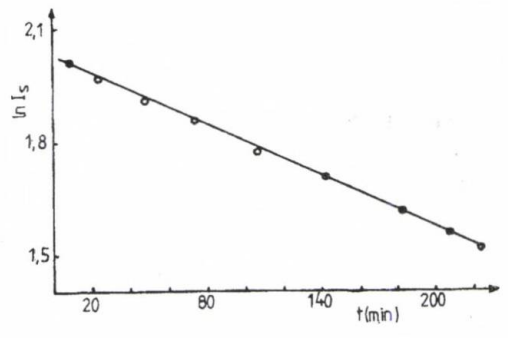


Fig. 5. Variația lg I_s în funcție de timpul de încălzire al probei de D_2SeO_3 la 65°C

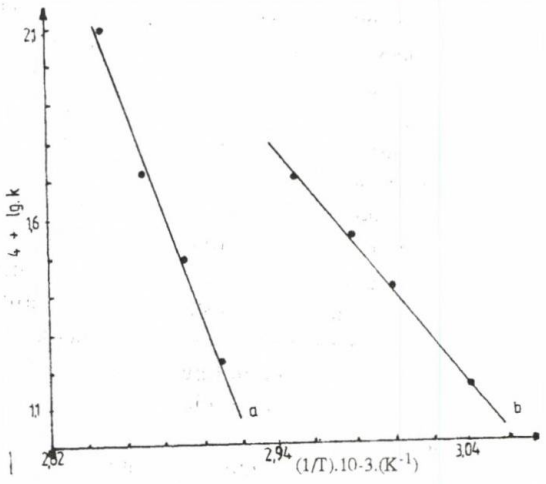


Fig. 6. Variația lg k în funcție de 1/T: a) H_2SeO_3; b) D_2SeO_3

Tabelul 1

PARAMETRII CINETICI OBȚINUȚI PENTRU DISPARIȚIA TERMICĂ A RADICALILOR $SeO_2^{\cdot}$ FORMAȚI LA RADIOLIZA H_2SeO_3 ȘI D_2SeO_3

Substanța	t, °C	T, K	$1/T\ 10^3\ K^{-1}$	$kx10^3\ min^{-1}$	$lg\ k^{+4}$
H_2SeO_3	70	343	2.915	0,595	0,774
	72,5	345,5	2,894	3,06	1,485
	75	348	2,873	5,29	1,723
	77,5	350,5	2,853	9,85	1,993
	80	353	2,832	13,37	2,126
D_2SeO_3	55	328	3,04	1,45	1,161
	60	333	3,0	2,63	1,419
	62,5	335,5	2,98	3,61	1,557
	65	338	2,95	5,08	1,706

obținute la temperaturile la care s-a lucrat s-au calculat constantele de viteză pentru dispariția termică a radicalilor $SeO_2^{\cdot}$ formați la radioliza H_2SeO_3 și D_2SeO_3.

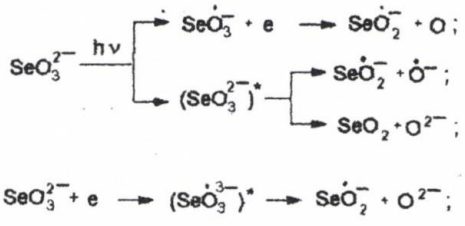
În tabelul 1 se prezintă parametrii cinetici obținuți.

Pentru determinarea energiei de activare s-a reprezentat grafic lg k funcție de 1/T (fig. 6) din care s-a calculat o energie de activare $E_{a1} = 220,8$ kj/mol pentru H_2SeO_3 și $E_{a2} = 117,1$ kj/mol pentru D_2SeO_3.

Se observă că energia de activare a procesului de dispariție termică a aceluiași radical, $SeO_2^{\cdot}$, diferă de la acidul protonat la cel deuterat. Acest rezultat trebuie pus pe seama stabilității termice a rețelei cristaline în care este trapat radicalul $SeO_2^{\cdot}$ și nu pe seama prezenței protonului sau deuteronului din molecula acidului. În acest fel se pune în evidență influența structurii cristaline.

Pe baza rezultatelor obținute prin RPE, din spectrele de reflexie și cromatografie gazoasă se poate formula următorul mecanism posibil de radioliză a H_2SeO_3 iradiat γ la temperatura camerei.

Procesul primar de iradiere constă în ionizarea și excitarea speciilor inițiale ($SeO_3^{2-\cdot}$) urmat de procese secundare de ruperi de legături:



$$SeO_3^{2-} + e \longrightarrow (SeO_3^{3-})^* \longrightarrow SeO_2^{-\cdot} + O^{2-};$$

Ionii-radicali ($SeO_3^{\cdot}$), formați în procesul de ionizare primară, sunt instabili la temperatura camerei și trec în ($SeO_2^{\cdot}$) prin pierderea atomilor de oxigen.

Electronii cedați se recombină cu ionul inițial formând ionii excitați $(SeO_3^{3-\cdot})^*$ care, în final, duc la formarea speciilor paramagnetice ($SeO_2^{\cdot}$).

Pentru ionii-radicali ($SeO_3^{\cdot}$) sunt posibile următoarele reacții la temperaturi scăzute:

$$SeO_3^{\cdot} + e \longrightarrow SeO_3^{2-};$$
$$SeO_3^{\cdot} + SeO_3^{2-} \longrightarrow SeO_4^{2-} + Se + O_2;$$

Electronii formați în procesul de radioliză pot dispare în reacția cu protonii:

$$H^+ + e \longrightarrow H$$

Hidrogenul rezultat reduce ionul (SeO_3^{2-}) la seleniu, ceea ce explică prezența Se roșu elementar în toate probele iradiate, prezență ce a fost pusă în evidență în spectrele de reflexie [9].

După cum s-a arătat, datele experimentale au indicat o cinetică de ordinul unu pentru dispariția termică a centrilor paramagnetici formați în probele iradiate de H_2SeO_3 și D_2SeO_3. Acest rezultat implică un proces de tipul:

$$\dot{SeO_3^-} \longrightarrow Se + O_2 + e$$

Formarea oxigenului la încălzirea probelor iradiate a fost dovedită cromatografic. Pentru aceasta, s-a efectuat următorul experiment: o probă de acid iradiată a fost introdusă într-o fiolă închisă etanș, prevăzută cu un dop de cauciuc siliconic și încălzită la 85°C timp de 10 minute. Analiza cromatografică a gazelor din fiolă a arătat o creștere de aproximativ 30% a cantității de oxigen.

Concluzii

Centrii paramagnetici formați la iradierea γ a H_2SeO_3 și D_2SeO_3, caracterizați prin tehnica RPE, deși sunt specii stabile la temperatura camerei, dispar după o cinetică de ordinul unu la temperaturi cuprinse între 40-100°C.

Bibliografie

1. ATKINS, P.W., SYMONS, M.C.R. și WARDALE, H.W., J. Chem. Soc., 1964, p. 5215
2. CEVC, P., BLINC, R., SRINIVASAN, R., ZUPANCIC, I. și SHUVALOV, L.A., Phys. Stat. Sal., **57**, 1980, p. 789
3. BLINC, R., DETONI, S., PINTAR, M. și POBERAJ, S, Croatica Chimica Acta, **33**, 1961, p. 89
4. RAMANI, K. și SRINIVASAN, R., Mol. Phys., **44**, nr. 1, 1981, p. 125
5. JARDINE, L., O'REILLY, D.E și THUNG, TSANG, J. Chem. Phys., **48**, 1968, p. 1417
6. CONTINEANU, M. și ISAC, L., Bull. Transilvania, Universitatea Brașov, 1996
7. COOKE, R.J., ROWLANDS, J.R. și WHIFFEN, D.H., Mol. Phys., **3**, nr. 2, 1964, p. 195
8. CONTINEANU, M., J. Radioanal. Nucl. Chem., **204**, nr. 2, 1996, p. 333
9. CONTINEANU, M., Rev. Chim.,(București), **34**, nr. 7, 1983, p. 610

Intrat în redacție: 19 VI 1997

NICOLAE D. TOTIR
CECILIA LETE
CRISTINA NENU

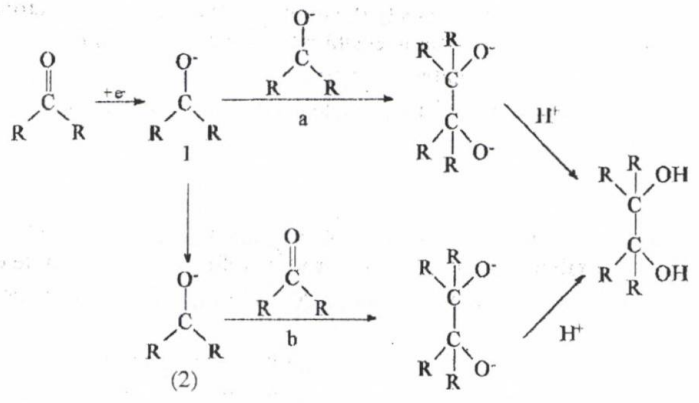
Studiul influenței densității de curent asupra cuplării reductive a acetonei

C.Z.: 542.958.6

In this paper the electrochemical reduction of acetone to pinacol, on Zn electrode, in nonaqueous solution, has been performed. This reaction, can be controlled by a proper use of the current density, the optimum, in this case, being about 25 mA/sq.cm. At higher values of current density the amount of pinacol decreased. No amount of pinacol has been obtained at 60 mA/sq.cm current density. Undesired parallel reactions can be avoided by a careful selection of the current density.

Cuplarea reductivă a compușilor carbonilici, în special a cetonelor cu obținere de pinacol, este o metodă importantă în formarea de noi legături carbon-carbon (C-C).

Reacția de cuplare poate fi inițiată fotochimic, electrochimic sau cu o serie de agenți metalici de reducere. Au fost propuse o serie de mecanisme pentru acest tip de cuplare a compușilor carbonilici; acestea au fost generalizate în două tipuri de bază:



Cuplarea este propagată de reducerea grupării carbonil cu formarea anionului radical (1) care, fie se cuplează cu un alt anion radical, fie se reduce mai departe la dianionul corespunzător (2) și apoi atacă nucleofil o grupare carbonil, conducând la formarea pinacolului. Majoritatea cuplărilor pinacolinice se desfășoară conform schemei (a) și se obțin în general amestecuri de compuși [1].

Reacția de reducere a cetonei la alcoolul corespunzător este adeseori reacția concurentă la pinacolizare [2]. Formarea selectivă a pinacolului depinde de o serie de factori ca: reducători folosiți, solventul, *p*H-ul mediului de reacție, densitate de curent.

Se cunoaște de mult timp că cetonele pot fi transformate în pinacoli prin reacții de cuplare reductivă electrochimică. Patentele care au urmat au încercat să îmbunătățească electrozii, controlul temperaturii, controlul pH-ului, controlul densității de curent sau al potențialului. Baizer a demonstrat avantajul folosirii

Dr. chim. NICOLAE D. TOTIR, chim. CECILIA LETE, Institutul de Chimie Fizică; chim CRISTINA NENU, S.C. ZECASIN S.A.

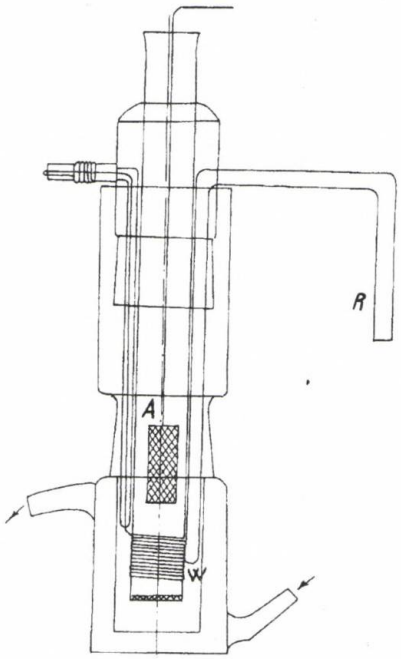


Fig. 1. Celula de lucru

unui exces de cetonă care formează un strat supernatant deasupra electrolitului [3]. Excesul de fază organică servește ca un adsorbant pentru produșii de reacție.

French și Hurd [4] au arătat că reducerea electrochimică la pinacoli este complet independentă de densitatea de curent cu toate că majoritatea articolelor precedente subliniau necesitatea controlului densității de curent. Totuși ei susțin că transformarea cetonelor în pinacoli depinde de potențialul electrodului de lucru.

Controlul densității de curent în procesul de cuplare pinacolinică a acetonei este o problemă controversată. Unii cercetători susțin că reacția necesită un control iar alții dimpotrivă susțin că reacția de cuplare este complet independentă de densitatea de curent.

În lucrarea de față s-a urmărit influența densității de curent asupra procesului de cuplare pinacolinică.

Partea experimentală

Metoda de lucru folosită în lucrarea de față a fost cea galvanostatică; ca electrod de lucru s-a folosit un electrod de zinc, electrod auxiliar - platina și ca electrod de referință electrodul de calomel saturat.

Cercetările au fost efectuate cu ajutorul celulei electrochimice din figura 1, prevăzută cu manta de termostatare.

Măsurătorile de potențial au fost efectuate folosindu-se ca electrod de referință un electrod de calomel saturat. Termostatarea celulei a fost realizată cu ajutorul unui criostat de tip MK 70, iar ca agent de termostatare s-a folosit un amestec de etilenglicol cu apă.

Sintezele electrochimice au fost realizate la 5°C, în mediu apos de NaOH, în prezența sau absența membranei separatoare a celor două compartimente anodic și catodic.

Pentru analiza fazei organice de la sinteza electrochimică a pinacolului s-a folosit tehnica cromatografiei de gaze cuplată cu spectrometria de masă. Aparatul folosit este de tip GC-MS 5995c Hewlett-Packard echipat cu un sistem de injecție tip split/splitless, o coloană capilară cu faza staționară tip Methylsilicon și dimensiunile 50m x 0,2mm x 0,5 μm. Spectrometrul de masă este dotat cu o sursă de ionizare prin impact electronic și quadrupol hiperbolic din grafit aurit. Gazul purtător folosit a fost heliul de înaltă puritate.

Condițiile de lucru utilizate au fost:

- injecție în sistem split;
- regim termic 70°-250°C cu 10°C/mm programat;
- 0,1 μL injectați;

- timp de analiză 15 min;
- debit 60 mL/mm (splitare);
- presiune heliu 33 psi.

Rezultate şi discuţii

În lucrare s-a urmărit influenţa densităţii de curent asupra procesului de cuplare pinacolinică a acetonei, proces ce s-a desfăşurat la 5°C, cu exces de acetonă într-o soluţie de NaOH 2N.

În tabelul 1 sunt prezentate procentele de pinacol şi ale compuşilor secundari care apar la sinteza pinacolului şi densităţile de curent corespunzătoare fiecărei sinteze.

Tabelul 1

VARIAŢIA PROCENTELOR DE PINACOL ŞI A COMPUŞILOR SECUNDARI CU DENSITATEA DE CURENT LA SINTEZA PINACOLULUI

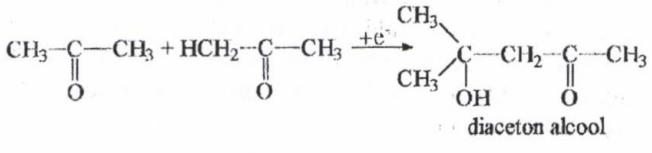
Nr. crt.	I, mA/cm^2	Acetonă+izo propanol, %	Mesitil oxid MO, %	Diaceton alcool DA, %	Pinacol P, %	2Metil2,4 pentandiol 2-MP, %
1	12,7	79,7	1,6	4,5	12,7	1,2
2	19,1	75,2	2,5	3,5	16,7	1,9
3	25,4	74,6	3,6	0,9	18,5	1,8
4	40	80,4	4,1	4,9	0	0
5	51	96,8	2,1	1,1	urme	urme
6	60	93,1	1,3	5,5	0	0

Se poate observa că densitatea de curent are o influenţă considerabilă asupra procentului de pinacol. Astfel, la o densitate de curent de 25,4 mA/cm^2 se obţine un procent de pinacol maxim, iar la o densitate de curent de 60 mA/cm^2 pinacolul, practic, nu se mai obţine.

În timpul reacţiei de reducere electrochimică a acetonei cu obţinere de pinacol apar reacţii secundare, reacţii care sunt în competiţie cu reacţia principală de cuplare reductivă a acetonei. Reacţiile secundare care pot apare sunt: reacţia de reducere a acetonei la pinacol, reacţia de condensare aldolică, reacţia de condensare crotonică, reacţia de reducere a diaceton alcoolului la 2 metil 2,4 pentandiol, acestea putând fi minimizate prin controlul densităţii de curent. Produşii secundari ai sintezei electrochimice a pinacolului ca: izopropanolul, diaceton alcoolul, mesitil oxidul şi 2 metil 2,4 pentandiolul au fost identificaţi prin metoda gaz cromatografică cuplată cu spectrometria de masă.

Din cromatogramele fiecărui experiment, realizat la diferite densităţi de curent, s-a observat că densitatea de curent poate controla reacţia de cuplare electrochimică a acetonei.

Cromatogramele obţinute la densităţi de curent egale cu 12,7 mA/cm^2 şi 19,1 mA/cm^2, arată că (fig. 2 şi 3) reacţia de condensare aldolică cu obţinere de diaceton alcool este în competiţie cu reacţia de cuplare reductivă cu obţinere de pinacol. În mediu de NaOH, acetona, componenta metilenică primeşte un electron transformându-se în carbanionul corespunzător care atacă atomul de carbon al carbonilului celeilalte moleculă de acetonă, formând aldolul corespunzător (reacţia 1).



(1)

La o densitate de curent egală cu 25,4 mA/cm^2 (fig. 4), s-a obţinut preponderent pinacol, reacţiile de condensare aldolică şi crotonică fiind în competiţie cu reacţia principală, după cum se poate urmări şi în cromatograma de mai jos; însă procentele de mesitil oxid şi diaceton alcool sunt totuşi considerabil mai mici decât procentul de pinacol. La această valoare a densităţii de curent a fost identificat un nou produs de reacţie, 2 metil 2,4 pentandiol, care rezultă în urma reducerii diaceton alcoolului (reacţia 2).

La 40 mA/cm^2, procentul de pinacol scade la 1,55%, însă la această densitate de curent sunt favorizate reacţiile de condensare aldolică şi crotonică cu obţinere de diaceton alcool, respectiv mesitil oxid (fig. 5).

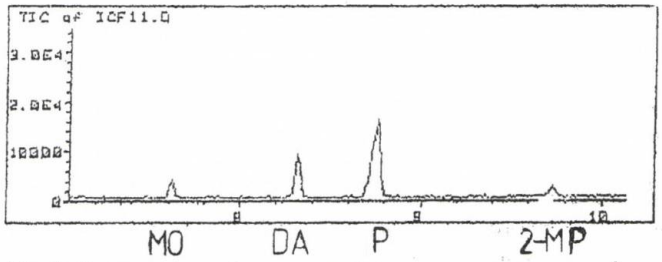


Fig. 2. Cromatograma de gaze a probei pentru $i = 12{,}7$ mA/cm^2

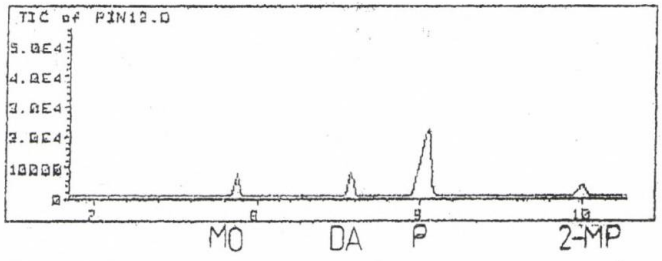


Fig. 3. Cromatograma de gaze a probei pentru $i = 19{,}1$ mA/cm^2

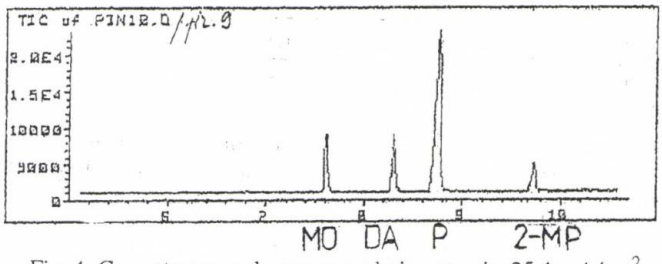
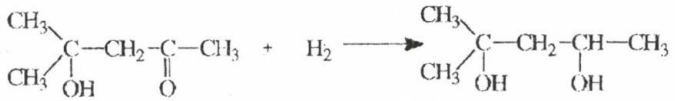


Fig. 4. Cromatograma de gaze a probei pentru $i = 25{,}4$ mA/cm^2

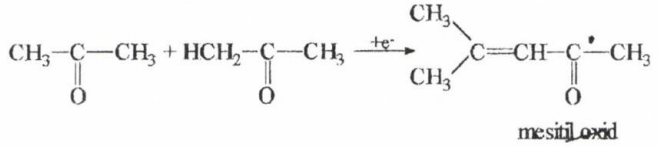


diaceton alcool — 2 metil 2,4 pentandiol (2)

La 51 mA/cm^2, pinacolul și 2 metil 2,4 pentandiolul apar în urme, iar reacțiile de condensare aldolică și crotonică sunt cele favorizate, după cum se poate observa în cromatograma de mai jos (fig. 6).

Reacția de condensare crotonică desfășurându-se în condiții mai energice de reacție, este favorizată ceva mai mult de această valoare a densității de curent decât reacția de condensare aldolică (reacția 3).

La 60 mA/cm^2, reacțiile de condensare aldolică și de reducere a acetonei la izopropanol sunt cele care se desfășoară cu viteze apreciabile, obținându-se procente considerabile de diacetonalcool și alcool izopropilic, reacția de cuplare a acetonei cu obținere de pinacol, practic, nu are loc așa cum poate fi observat în cromatograma prezentată în figura 7.



mesitiloxid (3)

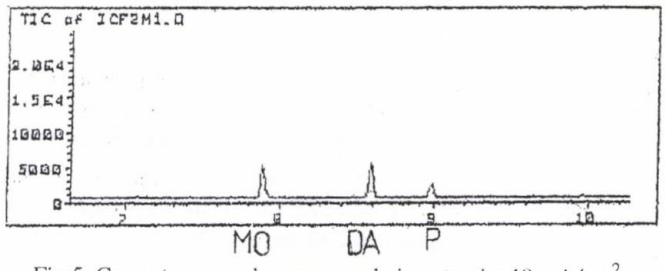


Fig.5. Cromatograma de gaze a probei pentru $i = 40$ mA/cm^2

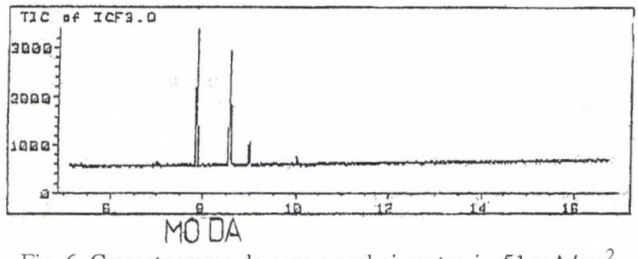


Fig. 6. Cromatograma de gaze a probei pentru $i = 51$ mA/cm^2

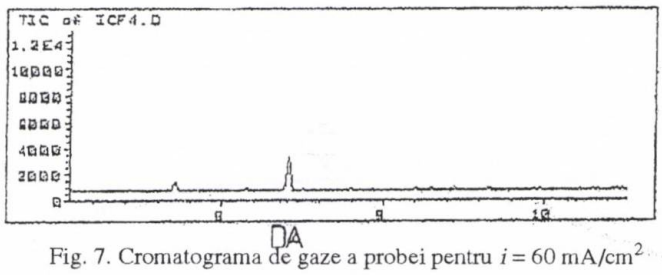


Fig. 7. Cromatograma de gaze a probei pentru $i = 60$ mA/cm^2

Au fost efectuate măsurători și în alte condiții decât cele anterioare, urmărindu-se influența densității de curent asupra reacției de cuplare pinacolinică și într-o celulă fără separarea compartimentelor. Se poate observa și în acest caz că procentul de pinacol obținut prin cuplarea reductivă poate fi controlat de densitatea de curent, numai că în acest caz procentul de pinacol este mult mai mic, după cum poate fi observat în tabelul 2.

Tabelul 2

VARIAȚIA PROCENTULUI DE PINACOL CU DENSITATEA DE CURENT ÎN REACȚIA DE CUPLARE REDUCTIVĂ ELECTROCHIMICĂ ÎNTR-O CELULĂ CU ȘI FĂRĂ SEPARAREA COMPARTIMENTELOR

Nr. crt.	I, mA/cm^2	Acetonă+izo propanol, %	Mesitil oxid, %	Diaceton alcool, %	Pinacol, %	2 metil 2,4 pentandiol, %	Modul de lucru
1	5	77,5	1,24	9,06	10,9	1,3	cu separare
2	12,7	79,7	1,6	4,5	12,7	1,2	cu separare
3	19,1	75,2	2,5	3,5	16,7	1,9	cu separare
4	25,4	74,6	3,6	0,9	18,5	1,8	cu separare
5	5	95,9	2,25	1,8	-	-	fără separare
6	12,7	84	0,7	7,6	6,81	0,67	fără separare
7	19,1	82,11	0,76	4,73	11,2	1,14	fără separare
8	25,4	84,8	0,76	0,98	12,1	1,25	fără separare

Concluzii

În această lucrare s-a studiat influența densității de curent asupra procesului de reducere electrochimică a acetonei la pinacol. Prin controlul densității de curent pot fi parțial evitate reacțiile secundare ce apar în timpul reacției de cuplare reductivă a acetonei cu obținere de pinacol, după cum s-a putut observa, parcurgând cromatogramele corespunzătoare fiecărei sinteze efectuate la diferite valori ale densității de curent. Astfel la o densitate de curent de 25,4 mA/cm^2 se obține un procent maxim de pinacol, iar la o densitate de curent de 60 mA/cm^2 pinacolul nu se mai obține.

Bibliografie

1. FROST, B.M. și FLEMING, S., Comprenhensive Organic Synthesis, Pergamon Press, **3**, cap 2, 1991
2. FROST, B.M și HUFFAMN, J.W., Comprenhensive Organic Synthesis, Pergamon Press, **8**, cap. 14, 1991
3. BAIZER, M.M., Brevet SUA 3, 193, 477, 1974
4. FRENCHE, C. și HURD, R., Brevet SUA 3, 497, 430, 1970

Intrat în redacție: 18 III 1997

PUBLICITATE

ÎN PAGINILE

REVISTEI DE CHIMIE

CORNELIA CROITORU
FLOAREA POP
VASILE STANCIU

Modelarea transferului de masă la adsorbția selectivă a oxigenului din aer pe cărbune sită moleculară

C.Z.: 661.183.122

The paper presents a mathematical model for the mass transfer at selective adsorption, in a nonstationary system, of one component from gaseous binary mixtures.

Also, there are presented the results obtained at model application for nitrogen separation from air, by selective adsorption of oxygen in the Pressure Swing Adsorption (PSA) column loaded with Romanian carbon molecular sieves, CMS-HP (O_2).

Pentru producerea azotului din aer prin adsorbție la presiune oscilantă (tehnologie PSA - Pressure Swing Adsorption) sunt utilizate două procese care lucrează cu adsorbanți selectivi diferiți (site moleculare zeolitice - ZMS și cărbuni site moleculare - CMS) și au la bază principii diferite [1].

În procesul PSA care utilizează ca adsorbanți sitele moleculare zeolitice, separarea aerului se realizează datorită diferențelor care există la echilibrul între cantitățile adsorbite de azot și oxigen. Azotul, fiind componentul mai puternic adsorbit, este obținut prin desorbția din stratul de ZMS.

Procesul, care utilizează cărbunii site moleculare a fost dezvoltat mai întâi de către Bergbau Forschung GmbH și produce azot de 97÷99,9% vol. [2]. Principiul separării are la bază diferența dintre vitezele de adsorbție ale oxigenului și azotului pe CMS. Oxigenul, având molecula cu diametrul cinetic mai mic decât al moleculei de azot, difuzează mult mai rapid în CMS decât azotul. Ca urmare, la ieșirea din stratul de adsorbant se obține azot îmbogățit.

Sistemele PSA de separare a aerului încărcate cu CMS sunt utilizate, în principal, ca generatoare de azot, deoarece concentrația oxigenului în gazul desorbit (oxigen îmbogățit) este numai de 30-45 % vol., datorată presiunii parțiale mari a azotului în aer (P_{N2} = 0,78 în comparație cu P_{O2} = 0,21) [3].

Realizarea prin procedeu propriu a adsorbanților selectivi din cărbune de zăcământ (huila de Petrila), cu proprietăți de sită moleculară CMS-HP și modificarea structurii lor interne în vederea creșterii selectivității, au permis efectuarea experimentărilor de îmbogățire a azotului din aer prin adsorbția selectivă a oxigenului într-un sistem PSA de laborator [4].

În această lucrare se prezintă un model matematic pentru descrierea transferului de masă la adsorbția selectivă în regim nestaționar a unui component dintr-un amestec binar și datele obținute la aplicarea modelului pentru îmbogățirea azotului din aer prin adsorbția selectivă a oxigenului într-o coloană PSA încărcată cu cărbune sită moleculară, CMS-HP (O_2).

Modelul teoretic

Adsorbția în strat fix și în regim dinamic este caracterizată de un flux continuu de fază fluidă care străbate stratul de adsorbant, fiind un proces nestaționar.

Schema adsorberului cu strat fix este prezentată în figura 1.

Ing. CORNELIA CROITORU, ing. FLOAREA POP, dr. chim. VASILE STANCIU, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice, ICSI Rm. Vâlcea

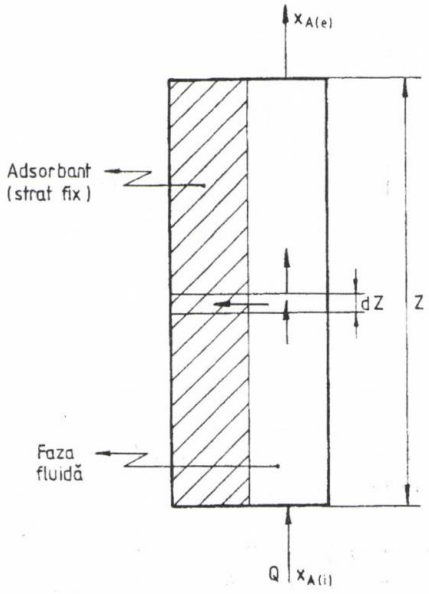


Fig. 1. Modelul adsorberului cu strat fix

Pentru simularea funcționării coloanei de adsorbție a O_2 s-a adoptat modelul adsorbției în regim nestaționar a unui singur component dintr-un amestec binar.

Se consideră că la începutul procesului, volumul liber al stratului de adsorbant este umplut cu component care nu se adsoarbe (B) și că solidul este "curat", adică fără component care se adsoarbe (A). Celelalte ipoteze simplificatoare sunt: gaz ideal, temperatură constantă în stratul adsorbant, viteză constantă în secțiune, cădere de presiune în strat neglijabilă.

Modelul matematic cuprinde ecuațiile de bilanț pentru componentul adsorbit în elementul de volum cu înălțimea dz, pentru faza fluidă și pentru solid și ecuația de echilibru.

$$\varepsilon \cdot S \cdot C \cdot \frac{\partial x_A}{\partial t} = -W_B \frac{\partial x_A}{\partial z} - S \cdot (k_x \cdot a) \cdot (x_A \cdot x_{A_o}) \tag{1}$$

$$(1-\varepsilon) \cdot S \cdot dz \cdot \frac{\partial C_{A_s}}{\partial t} = (k_x \cdot a) \cdot (x_A - x_{A_o}) \cdot S \cdot dz \tag{2}$$

$$x_{A_o} = m \cdot C_{A_s} \tag{3}$$

Produsul (k_x . a) reprezintă coeficientul de transfer de masă raportat la unitatea de volum de strat adsorbant. Ecuațiile (1) și (2) pot fi simplificate utilizând variabila de timp modificată.

$$t' = t - Z \cdot \left(\frac{\varepsilon \cdot S \cdot C}{W_B}\right) \tag{4}$$

$$\left(\frac{\partial x_A}{\partial z}\right)_{t'} = -\frac{(k_x \cdot a)\, S}{W_B} (x_A - x_{A_o}) \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial c_{A_s}}{\partial t'}\right)_z = \frac{(k_x \cdot a)\, S}{1-\varepsilon} (x_A - x_{A_o}) \tag{6}$$

Ecuațiile (5) și (6) se rezolvă simultan cunoscând condițiile la limită:

- în orice punct al stratului de adsorbant, în momentul inițial concentrația componentului adsorbit (A) este zero:

$$\text{la} \qquad t' = 0, \quad C_{As} = 0; \qquad \text{pentru} \quad z > 0 \tag{7}$$

- în orice moment concentrația lui A în gaz, la intrare în strat este constantă

$$\text{la} \qquad z = 0, \quad x_A = x_{Ai}; \qquad \text{pentru} \quad t' > 0 \tag{8}$$

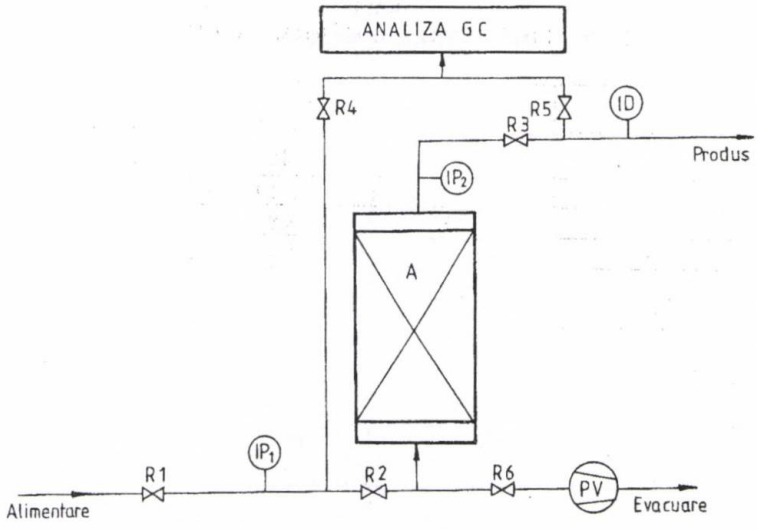


Fig. 2. Schema sistemului experimental de testare a adsorbanților selectivi:
A-adsorber; ID-indicator de debit; R1...R6 - robineți ; IP-indicator de presiune;
PV-pompa de vid

Partea experimentală

Procesul PSA de îmbogățire a azotului din aer cuprinde următoarele etape:
- presurizarea cu aer;
- adsorbția O_2 la presiune și obținerea N_2 ca produs;
- depresurizarea;
- evacuarea urmelor de O_2 prin vidare.

Caracteristicile de adsorbție la separarea O_2/N_2 din aer pentru CMS-HP (O_2) au fost determinate experimental, utilizând sistemul PSA de laborator echipat cu o coloană de adsorbție, (fig. 2) prezentat pe larg în [5] în care se succed etapele specifice procesului PSA.

Operarea sistemului experimental a fost efectuată în regim dinamic, iar urmărirea în funcțiune s-a realizat prin analiza gaz-cromatografică.

Coloana de adsorbție are înălțimea de 0,700 m și diametrul interior de 0,05 m.

S-a lucrat în următoarele condiții experimentale:
- fracția de goluri a stratului de adsorbant, $\varepsilon_g = 0,67$;
- gazul de alimentare a coloanei de adsorbție: aer, cu 21% vol.
  O_2 -componentul care se adsoarbe selectiv și 78% vol.
  N_2 - componentul care nu se adsoarbe
- temperatura de lucru: 23°C;
- presiunea la adsorbție: 4 și 6 bari;
- debitul fluxului de gaz prin adsorber: 25 și 40 L/h;
- durata adsorbției selective: 80 s.

Rezultate și discuții

Performanța adsorbantului la separarea în regim dinamic este caracterizată de coeficientul de transfer ($k_x \cdot a$). Acest parametru s-a determinat pe baza modelului teoretic prezentat.

Curba teoretică poate fi calculată dacă se cunoaște valoarea constantei de echilibru (m). Aceasta se determină prin liniarizarea izotermei de adsorbție:

$$C_{O_2(s)} = f(x_{O_2(e)}) \tag{9}$$

Concentrația oxigenului în stratul adsorbant se calculează cu ajutorul mărimilor determinate experimental:

$$C_{O_2(s)} = \frac{Q}{3600} \cdot \tau \cdot \frac{x_{O_2,i} - x_{O_2,e}}{V_m \cdot V_{strat}} \tag{10}$$

Panta dreptei, care aproximează cel mai bine punctele experimentale, este constanta de echilibru (m). În tabelul 1 se prezintă mărimile măsurate în timpul experimentărilor (p, Q, τ, X_{O2}) și mărimile calculate ($C_{O2(s)}$, m). În figurile 3a,b,c se prezintă izotermele de adsorbție determinate experimental și dreptele care le aproximează cel mai bine.

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE ȘI MĂRIMI CALCULATE

Nr. crt.	P	Q	τ	x_{O2e}	$C_{O2(s)}$	m	$(k_x.a)$
	bar	L/h	s	%	mol/m^3	m^3/mol	mol/(m^3.s)
1	4	25	25	1,60	12,19	$1,1.10^{-3}$	1,5
			40	2,25	18,86		
			80	3,39	35,42		
			140	5,19	55,65		
			180	7,03	63,22		
			230	8,58	71,82		
2	6	25	80	3,92	51,53	$8,5.10^{-4}$	2,2
			120	5,40	70,60		
			150	6,74	80,67		
			200	8,22	96,34		
			260	10,37	104,23		
3	4	40	15	2,27	11,30	$5,6.10^{-4}$	2,1
			45	3,16	32,29		
			80	3,87	55,13		
			120	4,76	78,40		
			150	6,18	89,43		
			260	885	127,08		

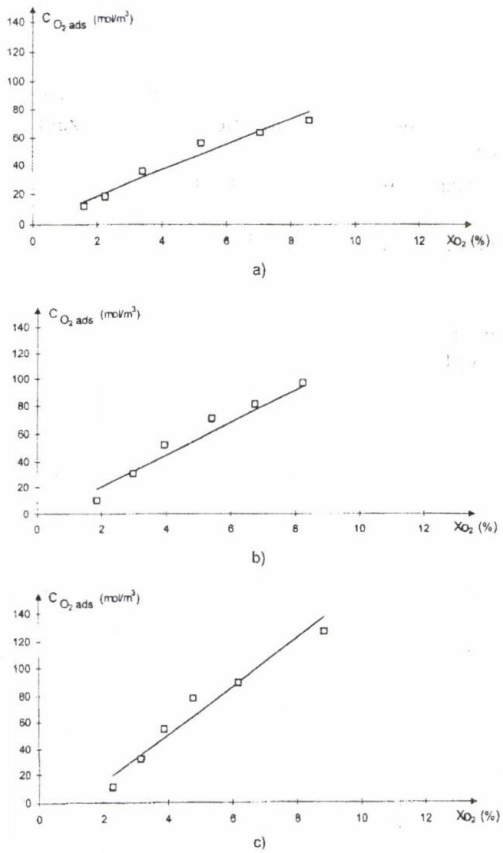


Fig. 3. Variația în timp a concentrației oxigenului în gaz la ieșirea din coloană: a-p=4 bar, G=25L/h; b-p=6 bar, G=25L/h; c-p=4 bar, G=40 L/h. □- valori măsurate; ------- curbă teoretică

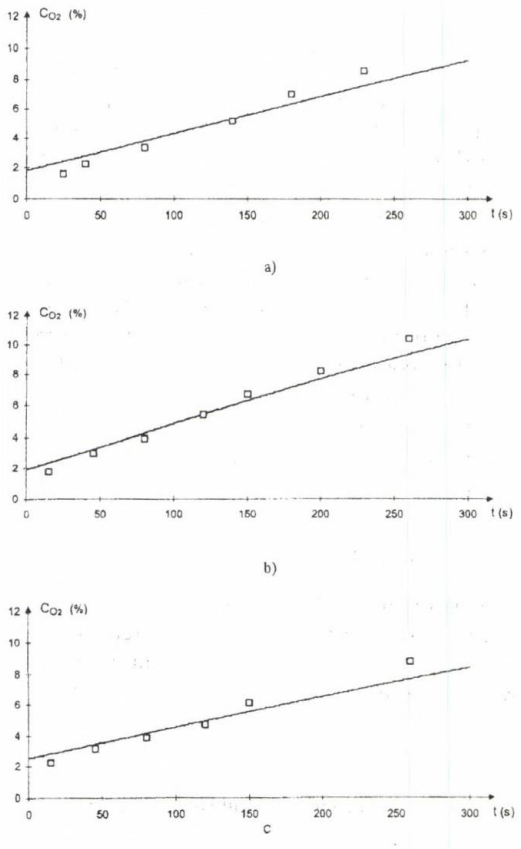


Fig. 4. Variația concentrației oxigenului în stratul adsorbant în funcție de concentrația oxigenului în gaz la ieșirea din coloană: a-p=4 bar, G=25L/h; b-p=6 bar, G=25L/h; c-p=4 bar, G=40 L/h.. □ valori determinate experimental; ------- linearizare date experimentale

Coeficientul de transfer s-a determinat după cum urmează: s-au calculat curbele teoretice de variație în timp a concentrației oxigenului din gaz la ieșirea din coloană, atribuind coeficientului de transfer mai multe valori; s-a adoptat ca valoare reală acea valoare pentru care curba teoretică aproximează cel mai bine punctele experimentale.

Curbele teoretice de variație în timp a concentrației s-au obținut prin rezolvarea sistemului de ecuații (5) și (6) aplicând metoda numerică Euler. Stratul de adsorbant a fost împărțit în 20 elemente iar intervalul de timp ales pentru iterații a fost de o secundă.

Graficele din figura 4a, b, c prezintă curbele teoretice care aproximează cel mai bine variația în timp a concentrației oxigenului în fluxul de gaz la ieșirea din adsorber. Valorile coeficientului de transfer cu care s-au calculat aceste curbe se regăsesc în tabelul 1.

Concluzii

Pentru descrierea matematică a procesului de adsorbție selectivă a oxigenului, în vederea îmbogățirii azotului din aer, s-a adoptat modelul adsorbției în regim nestaționar a unui component dintr-un amestec binar.

Modelul permite determinarea coeficientului de transfer care caracterizează performanța adsorbantului la funcționarea în regim dinamic.

Au fost prelucrate datele experimentale obținute în cadrul ICSI în sistem PSA de laborator, cu adsorbanți realizați prin procedeu propriu din cărbune de zăcământ.

Curbele teoretice obținute pe baza modelului prezentat aproximează bine variația în timp a concentrației oxigenului la ieșirea din stratul adsorbant.

Notații

ε - fracția de goluri a stratului de adsorbant;
S - aria secțiunii transversale din coloană;
C_{As} - moli de component adsorbit în unitatea de volum de solid, mol/m^3;
X_A - fracția molară a componentului A în fluid;
X_{Ao} - fracția molară a componentului A la interfața gaz-solid, considerată a fi în echilibru cu C_{As};
k_x - coeficientul de transfer de masă raportat la unitatea de suprafață de adsorbție , $mol/m^2.s$;
a - suprafața specifică a stratului adsorbant, m^2/m^3;
C - concentrația molară a fluidului, mol/m^3;
w_B - debitul molar al componentului B, mol/s;
t - timp, s;
Z - lungimea stratului adsorbant, m;
S -aria secțiunii din coloană, m^2;
m - constanta de echilibru, m^3/mol;
$C_{O2(s)}$ - concentrația O_2 în stratul adsorbant, mol/m^3;
Q - debitul de gaz, L/h;
τ - durata adsorbției, s;
X_{O2i}, X_{O2e} - concentrația O_2 în fluxul de gaz la intrare, respectiv ieșire din adsorber, fr. mol;
V_m - volumul molar al gazului, L/mol;
V_{strat} - volumul stratului adsorbant (I).

Bibliografie

1. ARMOR, J.N., Separation Technology, edited by E.F. Vansant, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994, p. 163
2. GOLDEN, T.C., BATTAVIO, P.J., CHEN, Y.C., FARRIS, T.S. și ARMOR, J.N., Gas Separation and Purification, **7**, nr. 4, 1993, p. 274
3. SCHROTER, H.J., Gas Separation and Purification, **7**, nr. 4, 1993, p. 274
4. VASILE, S. și ȘTEFĂNESCU, D., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 7, 1996, p. 655
5. VASILE, S., DAVID, E. și ȘTEFĂNESCU, D., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 4, 1995, p. 344

Intrat în redacție: 6 X 1997

LIVIU MOCANU
VASILE MARINOIU

Un model matematic de conducere pentru procesul de cracare catalitică

C.Z.: 66.092.4

This paper presents two important aspects regarding the informatic system associated to the reactor-regenerator subsystem, in a catalytic cracking plant, namely: the authors concept upon the 2-level hierarchical organization of the process regulation, the presentation of a mathematical model worked out by the authors for its evoluated management, respectively. The final part of the paper gives examples of the proposed mathematical model utilization.

Sistemul reactor-regenerator în strat fluidizat de catalizator a devenit de mult unicul procedeu industrial de cracare catalitică. Acest procedeu a cunoscut şi cunoaşte şi astăzi o mare varietate de tipuri, în ceea ce priveşte construcţia şi operarea sistemului reactor-regenerator, deşi principiul a rămas acelaşi: circulaţia continuă a catalizatorului în stare fluidizată între reactor şi regenerator.

Foarte mulţi cercetători şi companii au elaborat modele matematice de conducere ale procesului de cracare catalitică [6, 9]; informaţiile din literatură asupra structurii unor astfel de modele, deşi abundente, nu sunt prezentate în forma în care să poată fi direct utilizate la simularea blocului de reacţie. În plus, datorită importanţei economice a procesului, a competiţiei dintre companii şi a costului ridicat al cercetării implicate în domeniul cracării catalitice, articolele şi studiile apărute în literatura de specialitate au un grad ridicat de confidenţialitate.

Elaborarea unor modele matematice de conducere pentru simularea sistemului reactor-regenerator al unei instalaţii de cracare catalitică este o sarcină extrem de dificilă datorită numărului mare de variabile, a gradului înalt de incertitudine privind desfăşurarea anumitor fenomene, precum şi a complexităţii considerabile a modelelor ce îşi propun să urmărească mecanismul real al unor fenomene asociate procesului.

Drept urmare, acest articol urmăreşte să contribuie la elucidarea unor aspecte ce privesc folosirea modelelor matematice de conducere în ingineria reacţiilor de cracare şi în tehnica de conducere automată evoluată.

Dezvoltarea utilizării tehnicii de calcul, complexitatea procesului de cracare catalitică, precum şi necesitatea abordării problemelor de proiectare a dispozitivului de automatizare au impus tendinţa de a considera conducerea procesului într-un sens mai larg decât cel convenţional. Se defineşte obiectivul unui sistem de conducere, în general prin acţiunile de folosire eficientă a resurselor (materii prime, energie etc.) în scopul realizării de produse care satisfac specificaţiile de calitate şi sunt în concordanţă cu scopurile şi restricţiile impuse de către proces.

Funcţiile de luare a deciziilor sunt bazate pe prelucrarea în timp real a informaţiilor. Deciziilor şi acţiunilor de conducere le este specific faptul că ele sunt asimilate, în principal, ca răspunsuri la perturbaţiile induse de către variabilele de intrare (de exemplu compoziţia chimică a materiei prime şi a catalizatorului) sau la schimbarea criteriilor de performanţă dictate de condiţiile economice.

Nu este surprinzător faptul că, în aceste condiţii, dificultăţile întâlnite în încercarea de aplicare a

Ing. LIVIU MOCANU, INCERP S.A. Ploieşti, prof. dr. ing. VASILE MARINOIU, Universitatea Petrol-Gaze, Ploieşti

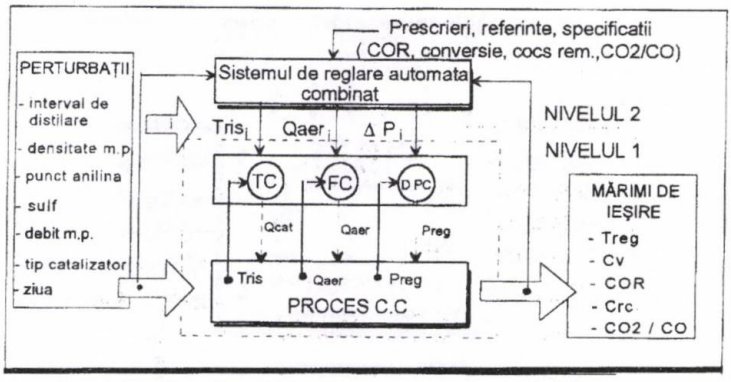


Fig. 1. Structura ierarhică pentru reglarea procesului de cracare

tehnicilor de reglare convenționale, se amplifică atunci când se folosește tehnica modernă a sistemelor multivariabile și nu se explorează suficient structura particulară a sistemului condus.

În mod firesc, abordarea ierarhizată se recomandă ca o cale sigură de ieșire din impas. Nivelurile ierarhice care se pot distinge au drept scop evidențierea unor sarcini conform apariției unor perturbații frecvent întâlnite în operarea blocului de reacție și anume schimbarea debitului de alimentare și a compoziției materiei prime.

Ierarhizarea reglării automate a procesului de cracare catalitică

Conceperea ierarhizată a nivelurilor de reglare a proceselor prezintă interes atât din punct de vedere al dezvoltării sistemelor respective, cât și al operării acestora [8].

În figura 1 sunt prezentate primele două niveluri de reglare automată ale procesului de cracare catalitică, niveluri care sunt realizabile fizic la etapa actuală de dezvoltare a tehnicii.

La nivelul 1 se află trei sisteme de reglare automată (SRA) a temperaturii în riser (SRA-T), a debitului de aer pentru regenerare (SRA-D) și a diferenței de presiune dintre reactor și regenerator (SRA-ΔP). Aceste trei bucle de reglare automată, care sunt esențiale pentru funcționarea procesului de cracare catalitică, alcătuiesc ceea ce este cunoscut sub numele de reglare convențională.

Reglările temperaturii în riser, a debitului de aer pentru regenerare a catalizatorului și a diferenței de presiune între reactor și regenerator asigură stabilizarea stării procesului la nivelul acestor parametri. În reglarea convențională, prescrierile celor trei bucle sunt stabilite de operatori pe baza atât a rezultatelor unor analize de laborator ale materiei prime și ale produselor obținute în instalație, cât și propriei experiențe de operare.

În reglarea automată evoluată, prescrierile celor trei bucle reprezintă comenzi ale nivelului ierarhic următor, al doilea în cazul de față. Din punct de vedere al acestui nivel, mărimile reglate au în vedere conversia materiei prime, randamentul în benzină, cifra octanică a benzinei, cocsul remanent, compoziția gazelor arse (efluentul la ieșirea din regenerator), compoziția efluentului la ieșirea din reactor și temperatura în regenerator. Întrucât evaluarea compoziției efluentului la ieșirea din reactor este dificilă, necesitând folosirea unor tehnici de laborator minuțioase, mărimile de ieșire de care autorii au ținut seama în elaborarea modelului matematic de conducere sunt: condiția de calitate a benzinei și anume cifra octanică a benzinei sau randamentul în benzină (în acest caz cifra octanică constituie o restricție), cocsul remanent, temperatura în regenerator, randamentul în cocs și compoziția gazelor arse, în special raportul CO_2/CO.

Figura 2 completează cele comentate, prezentând componența vectorilor de comandă, ieșire și perturbație pentru reactorul tip riser, respectiv pentru regenerator.

Din figura 2 se observă că pentru procesul de cracare catalitică, comenzile care pot fi avute în vedere sunt:

- debitul de materie primă Q_{mp};
- debitul de reciclu, Q_r;
- temperatura de preîncălzire a materiei prime T_{mp};
- temperatura în reactor T_{ris};
- debitul de aer Q_{aer};
- diferența de presiune reactor-regenerator ΔP.

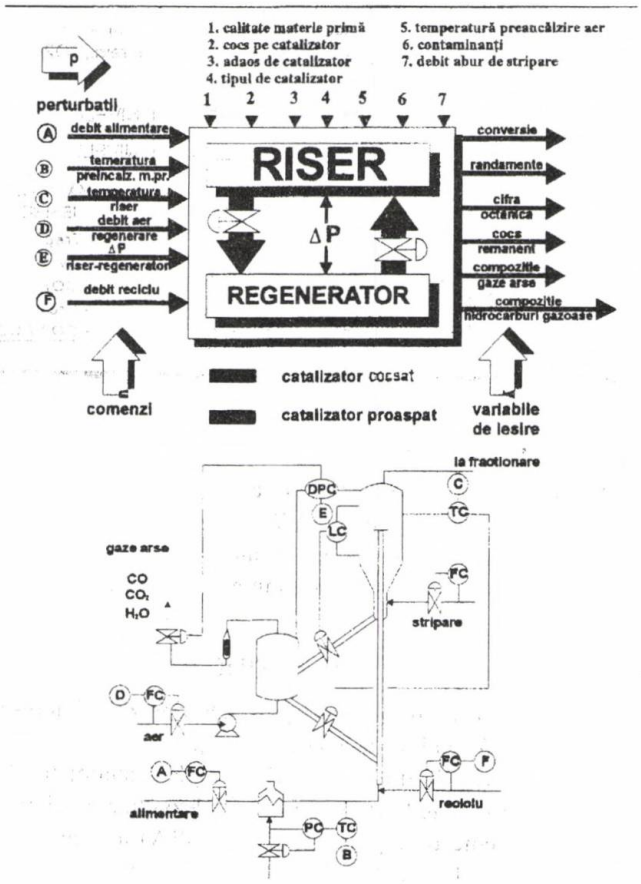


Fig. 2.Schema de principiu și variabilele asociate instalației FCC

Deoarece evaluarea comenzii temperatură de preîncălzire materie primă T_{mp} se face prin bilanț termic riguros, care ar complica modelul matematic de conducere, în paragraful următor autorii prezintă modelul matematic de conducere luând în considerație următoarele comenzi: temperatura în regenerator, debitul de aer pentru regenerare și presiunea diferențială reactor-regenerator.

Variabilele perturbatoare sunt mărimi de intrare ale căror valori nu pot fi modificate, ci cel mult măsurate. Aceste mărimi sunt legate de calitățile materiei prime și ale catalizatorului, de temperaturile de intrare și de debitul de alimentare cu materie primă.

În această lucrare, autorii au luat în considerație numai perturbațiile induse de modificarea calității materiei prime și a debitului de alimentare.

Luarea în considerație a perturbațiilor încă de la apariția lor necesită, prin urmare, cunoașterea modelului matematic de conducere a procesului, model care trebuie să stea la baza funcționării regulatorului care funcționează după perturbație.

Elaborarea modelului matematic de conducere

Modelul matematic de conducere trebuie să fie relativ simplu, pentru a permite conducerea în timp real a subsistemului reactor-generator. La nivelul actual de dezvoltare al tehnicilor și mijloacelor de automatizare, inclusiv al calculatoarelor de proces, modelele matematice de conducere, care satisfac atât cerințele de operare în timp real, cât și pe cele de acuratețe, sunt cele de tipul intrare-ieșire, fapt pentru care s-a elaborat un model de acest tip.

În cadrul acestui paragraf, se va acorda o atenție aparte analizei relațiilor de calcul ale celor trei comenzi importante dintr-o instalație industrială de cracare catalitică: temperatura în riser, debitul de aer și diferența de presiune riser-regenerator.

În timpul elaborării modelului matematic de conducere are loc, în mod inevitabil, și un compromis între complexitatea sau precizia modelului și aplicabilitatea acestuia, compromis, care depinde de scopurile modelării. Partea de stabilire experimentală a modelului matematic de conducere are la bază prelucrarea corespunzătoare a valorilor mărimilor de intrare și ieșire din proces, datele necesare fiind

selectate din operarea curentă a procesului (tabelul 1).

Pentru analiza calității relațiilor, ce furnizează valorile comenzilor pentru nivelul ierarhic 2, s-au utilizat datele de operare de la o instalație FCC în funcțiune, pe baza urmăririi pe o perioadă de o lună a efectului variabilelor de operare asupra performanțelor procesului. Datele de operare pentru trei zile și trei alimentări tipice, care sunt prezentate sintetic în tabelul 2, au fost selectate din tabelul 1 ca fiind reprezentative pentru operarea curentă a unei instalații de cracare catalitică.

Determinarea unor mărimi intermediare

Pe baza caracteristicilor materiei prime (temperatura medie de fierbere, densitate, punct de anilină și conținut de sulf) și din bilanțul masic al carbonului implicat în reacțiile de ardere ale cocsului, au fost determinate relațiile de calcul pentru cifra octanică research (COR), respectiv pentru raportul catalizator/ materie primă (CMP), acesta din urmă având o influență majoră asupra performanțelor procesului, CMP fiind implicat în calculul comenzilor asociate nivelului ierarhic 2.

Tabelul 1

PARAMETRII TEHNOLOGICI REPREZENTATIVI AI UNEI INSTALAȚII DE CRACARE CATALITICĂ PE DURATA UNEI LUNI DE OBSERVAȚIE

Zilele / Date tehnologice		U.M.	Valori min/max	1	2...	10...	12...	15*...	20...	23...	30
Debit de alimentare		m^3/h	100/186	**126.68**	127	128	126.7	**126.7**	126.7	125	**128.32**
Debit aer		m^3_N/h	80000/ 147000	**87450**	88568	87450	87350	**88170**	87150	86979	**87170**
Tempeatură regenerator f.densă*		°C	677/705	**702(704)**	685	690	702	**684(690)**	685	688	**685(691)**
Temperatură reactor		°C	490/525	**522**	522	522	522	**524**	522	521	**523**
Presiune pe reactor		bar	1.2/1.9	**1.37**	1.32	1.32	1.32	**1.32**	1.2	1.3	**1.38**
Presiune pe regenerator		bar	1.2/2.8	**1.65**	1.62	1.65	1.64	1.62	1.6	1.65	1.65
Cocs pe catalizator uzat		% masă	-	**0.9**	0.95	1.1	0.99	**1.3**	-	-	**0.9**
Cocș pe cat. regenerat		% masă	-	**0.3**	0.3	0.35	0.41	**0.4**	0.45	0.45	**0.3**
Compoziție gaze arse	CO_2	%vol	-	**13.4**	9.2	10	14.47	**14**	14.34	14.57	**12.8**
	O_2	%vol	-	**1**	1.3	0.3	0.3	**0.4**	0.45	0.15	**1.2**
	CO	%vol	-	**3.5**	7.1	6.8	2.4	**2**	2.25	2.6	**1.2**
Raport cat./ mat. primă		kg/kg	-	**8**	8	8.1	8	**8.22**	7	7	**8.09**
Densitate materie primă		kg/m^3	-	**909.5**	899.5	891.6	909.5	**913.5**	903.2	907.2	**907.2**
Punct de anilină		°C	-	**80.1**	74.1	72.6	80.1	**78.4**	76.2	75.4	**75.4**
Conversia materiei prime		fr. masă	-	**0.65**	0.7	0.65	0.68	**0.66**	0.65	0.67	**0.65**
Cifra octanică Research		-	-	**92**	92	92	91.72	**92**	92	91.8	**92**

* Instalația a funcționat fără benzină de dispersie la nodul de amestec; valorile din paranteze indică temperatura fazei diluate în regen.

Determinarea raportului de contactare catalizator/materie primă

Raportul de contactare debit masic catalizator / debit masic materie primă (CMP) variază la instalațiile industriale de tip riser între 5...10.

Creșterea raportului de contactare determină creșterea aportului de căldură în nodul de amestec. La temperatură constantă în nodul de amestec (realizată prin micșorarea temperaturii materiei prime), creșterea raportului CMP are ca efect creșterea conversiei, a randamentului în gaze, a raportului benzină/ gaze, a randamentului de cocs și reducerea timpului mediu de staționare a catalizatorului în reactor și a gradului de dezactivare a acestuia datorită depunerilor de cocs. Mărirea excesivă a acestui raport duce la creșterea conținutului de cocs remanent pe catalizatorul regenerat, la creșterea cantității de gaze de ardere și la uzura mecanică a catalizatorului.

Combustia cocsului în regenerator este considerată o reacție gaz-solid necatalitică.

Cocsul este descris ca un amestec de hidrocarburi foarte bogate în carbon, fără o structură bine definită, fiind descris de formula CH_n ($0,4<n<2$), unde n este determinat prin analize de laborator.

Bilanțul masic al carbonului asociat procesului de ardere a cocsului s-a întocmit pe baza debitului de gaze uscate (gazele de ardere la ieșirea din regenerator) și a conținutului acestora în CO, CO_2 și O_2 considerând că în regenerator au loc trei reacții principale:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad (A)$$
$$C + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO \quad (B)$$
$$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O \quad (C)$$

Tabelul 2

DATE REPREZENTATIVE PENTRU O INSTALAȚIE INDUSTRIALĂ DE CC

PERIOADA / DATE TEHNOLOGICE			ziua I	ziua II*	ziua III
Temperatura în regenerator	f. dil	°C	704	690	691
	f. dens		702	684	685
Temperatura în reactor		°C	522	524	523
Debit alimentare		m^3/h	128.68	126.7	128.32
Debit aer		m^3_N/h	87450	88170	87170
Presiune în reactor		bar	1.37	1.32	1.38
Presiune în regenerator		bar	1.65	1.62	1.65
Cocs pe catalizator uzat		%masă	0.9	1.3	0.9
Cocs pe catalizator reg.		%masă	0.3	0.4	0.3
CARACTERISTICI MATERIE PRIMĂ					
SURSA			rezervor A	rezervor B	rezervor C
Densitate		kg/dm^3	0.9095	0.9135	0.9072
Punct de anilină		°C	80.1	78.4	75.4
Factor K		-	11.5	11.5	11.4
Curba STAS		°C			
I			250	240	170
5%			306	322	261
10%			334	338	294
15%			-	-	320
20%			360	345	334
25%			367	360	345
30%			-	-	354
* Instalația a funcționat fără benzină de dispersie la nodul de amestec					

Analiza datelor tehnologice s-a făcut fără injecție de benzină la nodul de amestec în prima zi și cu injecție de benzină în a doua , situație în care distribuția carbonului pe catalizator și a compoziției gazelor a fost diferită. Gazele uscate au fost analizate cu un aparat Orsat.

Din analiza pe două zile (ziua II și III, tabelul 2) a debitului de aer la intrarea în regenerator, a concentrației de cocs pe catalizator la intrare și ieșire din regenerator, precum și a bilanțului material al carbonului ars, s-a calculat debitul de cocs ars în regenerator.

Dependența dintre debitul de cocs ars în regenerator și debitul de catalizator regenerat este exprimată prin relația:

$$D_{cocs} = D_{cat}\,(C_i - C_e) / 100 \quad [t/h] \qquad (1)$$

Explicitând D_{cat} se obține:

$$D_{cat} = \frac{D_{cocs}100}{C_i - C_e} \qquad [t/h] \qquad (2)$$

Cu aceasta se poate calcula raportul de contactare:

$$CMP = D_{cat} / D_{mp} \qquad (3)$$

Elementele de bilanț al carbonului din regenerator fac parte din modelul matematic propus, iar rezultatele analizei pe baza bilanțului masic sunt sintetizate în tabelul 3.

Faptul că în ziua a doua alimentarea instalației s-a făcut cu o materie primă mai grea (ρ=0,9135) față de ziua a treia (ρ=0,9072), la același factor de caracterizare, justifică disponibilitatea pentru cracare a

Tabelul 3

ELEMENTELE DE BILANȚ MASIC AL CARBONULUI PE REGENERATOR NECESARE CALCULULUI RAPORTULUI DE CONTACTARE ȘI AL DEBITULUI DE CATALIZATOR

ELEMENTE DE BILANȚ MĂSURATE		ziua II*	ziua III
Debit aer, m^3/h		88170	87170
%cocs pe catalizatorul uzat, % masă		1.3	0.9
%cocs pe catalizatorul regenerat, % masă		0.4	0.3
Compoziția gazelor uscate ieșite din regenerator, % vol	CO_2	14	12.8
	O_2	0.4	1.2
	CO	2	1.2

DATE DE BILANȚ CALCULATE		ziua II	ziua III
Debit gaze uscate, m^3_N/h	**total**	*84532	81207
	N_2	69654	68864
	CO_2	11834	10394
	O_2	507	974
	CO	2536	974
Carbon, kg/h		7698	6098
Hidrogen, kg/h		876	1151
Cocs, kg/h		8574	7240
Randament cocs, % masă		7.4	6.2
H2 în cocs, % masă		10.2	15.9
Debit catalizator, t/h		952	1206
CMP, t/t		8.22	8.09
* Instalația a funcționat fără benzină de dispersie la nod			

materiei prime din sursa B. Diferența de randament în cocs între cele două zile de 1,2% se datorează lipsei de benzină de dispersie la nodul de amestec, care după cum se știe, ajută la diminuarea cantității de cocs depus pe catalizator și anume 0,9% în ziua cu benzină de dispersie, respectiv 1,3% în ziua când dispersia de benzină nu s-a efectuat.

Pentru cele două zile analizate valoarea CMP de 8,22 și 8,09 diferă puțin, autorii considerând că reflectă foarte bine realitatea.

Estimarea cifrei octanice research (COR)

Pentru estimarea cifrei octanice research a benzinei autorii au reținut două metode.

Prima metodă se bazează pe faptul că numeroase studii au arătat că cifra octanică research este dependentă de raportul C_N/C_P (conținut de carbon naftenic/conținut de carbon parafinic) [5] (fig. 5). Raportul C_N/C_P se determină conform metodei *n-d-M* [3] (indice de refracție, densitate, masă moleculară).

Deoarece estimarea efectului naturii catalizatorului asupra cifrei octanice a benzinei nu face obiectul acestui studiu, pentru detalii suplimetare privind influența tipurilor de catalizator A și B asupra cifrei octanice research, se pot consulta lucrările [5, 12, 13].

Panta curbei indică o influență importantă a raportului C_N/C_P asupra cifrei octanice, în domeniul $C_N/C_p = 0,3...0,42$.

Compoziția materiei prime influențează reactivitatea diverselor clase de hidrocarburi care, în procesul de cracare catalitică, scade de la olefine la aromate nesubstituite în ordinea [11]:

olefine —> alchilaromate —> naftene —> parafine —> aromate nesubstituite.

Pentru alimentările tipice instalației de cracare urmărite, raportul C_N/C_P variază într-un domeniu foarte strâns și anume 0,34...0,35. Graficul din figura 3 arată că o creștere cu 0,1 a raportului C_N/C_P corespunde unei creșteri a cifrei octanice de la 0,3 la 1,3 unități. Pe baza graficului din figura 3, prin

metoda regresiei polinomiale se deduce forma ecuației care corelează cele două mărimi: COR=f (C_N/C_P). Graficul indică faptul că un factor important, care afectează cifra octanică, este tipul și natura catalizatorului de cracare folosit.

Deoarece tipurile de catalizatori de cracare sunt diversificate în funcție de scopul urmărit în industrie, o corelație a cifrei octanice cu tipul de catalizator este dificilă datorită caracteristicilor fizico-chimice diferite ale catalizatorului.

Din acest motiv, autorii au preferat a doua metodă mai simplă și directă care se bazează pe existența unor corelații grafice (fig. 4) între nivelul de conversie și un factor de caracterizare α al materiei prime [11] definit de relația (4).

Caracterizarea materiei prime se face prin intermediul acestui factor, exprimat în funcție de temperatura medie volumică de fierbere, densitate, punctul de anilină și conținutul de sulf

$$\alpha=75-0{,}065(32+1{,}8T_{mvf})-0{,}9sulf+0{,}26(32+1{,}8P_{an})-0{,}6(32+1{,}8P_{an})/1000\rho_{mp} \quad (4)$$

Evaluarea temperaturii medii volumice de fierbere se face pe baza curbei de distilare STAS și are expresia:

$$T_{mvf} = (T_{10}+T_{30}+T_{50}+T_{70}+T_{90})/5 \quad [^{\circ}C] \quad (5)$$

Analiza pe baza metodei regresiei polinomiale multiple a datelor asociate graficului din figura 4 a condus la obținerea relației (6), care descrie evoluția cifrei octanice în funcție de conversie pentru diverse valori ale parametrului α, din intervalul 60...90, cu o abatere standard de 0,53% și un coeficient de corelare de 0,99. Analiza datelor a fost efectuată cu ajutorul produsului soft specializat, MATHCAD 5+.

$$COR=80{,}67+0{,}5*10^{4}C^{2}_{v}-0{,}0013C_v\alpha+0{,}0012\alpha^{2}+0{,}133C_v+0{,}36*10^{-3}\alpha \quad (6)$$

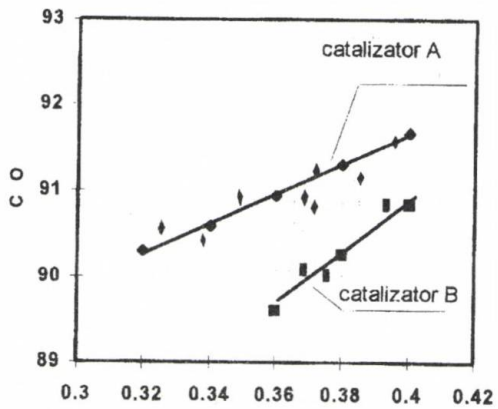


Fig. 3. Efectul raportului C_N/C_P asupra cifrei octanice research pentru două tipuri de catalizator [5]

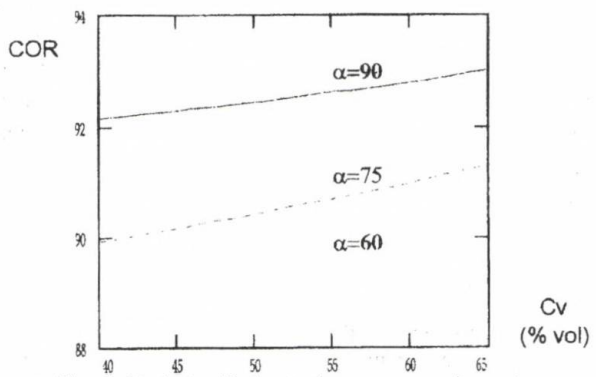


Fig. 4. Variația cifrei octanice cu conversia pentru diferite valori ale lui α [11]

Tabelul 4
INFLUENȚA MATERIEI PRIME ASUPRA COR

sulf, % masă	COR	ρmp, kg/ dm^3	COR	P_{an}, °C	COR	T_{mvf}, °C	COR
0,32	92,04	0,89	90,64	60	91,12	373	92,04
1,33	91,53	0,9032	92,04	75	91,96	403	91,65
3,33	91,12	0,9532	92,33	80	92,28	440	91,24

Utilizând relația astfel obținută s-a calculat cifra octanică research a benzinei pentru diverse valori ale densității sulfului și ale punctului de anilină care caracterizează alimentările tipice ale unei instalații de cracare catalitică. Rezultatele calculelor sunt sintetizate în tabelul 4.

Datele prezentate în tabelul 4, care sunt conforme și cu informațiile din literatura de specialitate [11], arată că:

- pentru o creștere a densității $\Delta\rho$ cu 0,01 kg/dm^3 corespunde o creștere a cifrei octanice ΔCOR de 1,4 unități (de la 90,64 la 92,04);
- o creștere a conținutului de sulf cu trei unități duce la o scădere a cifrei octanice cu ΔCOR de o unitate;
- creșterea punctului de anilină, care este o măsură a parafinicității materiei prime duce la creșteri semnificative ale cifrei octanice research;
- tendința de a lărgi baza de materii prime pentru cracarea catalitică prin folosirea reziduurilor de DA în proporție crescândă în distilatul de vid (obținut din aceeași sursă) asociată cu creșterea temperaturii medii volumetrice, determină scăderea cifrei octanice (cu creșterea temperaturii medii volumetrice cifra octanică scade).

Referitor la cele două direcții de abordare se pot face următoarele aprecieri:

- determinarea experimentală a evoluției cifrei octanice research în funcție de natura catalizatorului pentru o mare varietate de condiții de lucru și sisteme catalitice la scară industrială sau de laborator este relativ dificilă;
- se acceptă dependența COR-conversie descrisă de relația (6) deoarece după opinia autorilor, valoarea conversiei este expresia efectului cumulat al influenței tuturor variabilelor de operare implicate în reacția de cracare.

Determinarea relației de calcul al comenzii temperatură în reactor

Reactoarele de tip riser sunt operate la temperaturi medii de 510...540°C, cu variații de 20...40°C între nodul de amestec al materiei prime cu catalizatorul și ieșirea din riser.

Deoarece durata regimului tranzitoriu asociată riserului este foarte mică în raport cu cea asociată regeneratorului, se neglijează dinamica reactorului. Prin urmare, T_{ris} este asociată valorii temperaturii la ieșirea din reactor [4].

Scăderea temperaturii în lungul riserului este determinată de operarea adiabatică a reactorului și căldura consumată în reacțiile endoterme care au loc. Temperatura în riser (T_{ris}) este determinată de temperatura cu care materia primă intră în riser, de gradul de vaporizare al acesteia, de temperatura catalizatorului regenerat și de raportul catalizator/materie primă.

Creșterea temperaturii în riser la același timp de contactare are ca efecte: creșterea conversiei, scăderea randamentului în benzină și creșterea cifrei octanice a benzinei, creșterea randamentului și gradului de nesaturare al gazelor.

Datele privind evoluția temperaturii în riser în funcție de ale variabile de operare, provin din înregistrări curente dintr-o instalație industrială de cracare (tabelul 1).

În urma examinării datelor din tabelul 1, la care s-a adăugat un set de date de operare provenite din fișele de operare anterioare efectuării analizei tehnologice, s-a obținut prin regresie relația (7) care descrie evoluția temperaturii în riser în funcție de temperatura în regenerator, cifra octanică research și densitatea materiei prime:

$$T_{ris} = f(T_{reg}, COR, \rho_{mp}) = 0,165(T_{reg}-670) + 0,955\ COR - 0,0819\rho_{mp} - 169,09 \quad [°C] \qquad (7)$$

Forma acestei relații a fost sugerată și de informațiile din literatură [5] care ilustrează evoluția temperaturilor din blocul de reacție la diverse valori ale cifrei octanice research (fig. 5, 6).

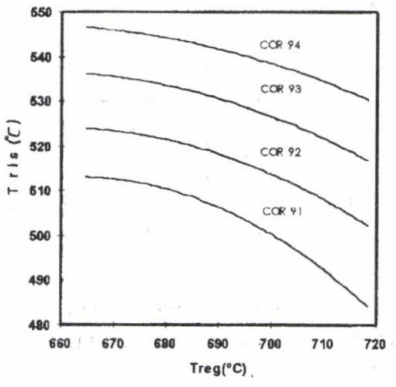


Fig. 5. Influența temperaturii în regenerator asupra temperaturii în riser, la valori diferite ale cifrei octanice [5]

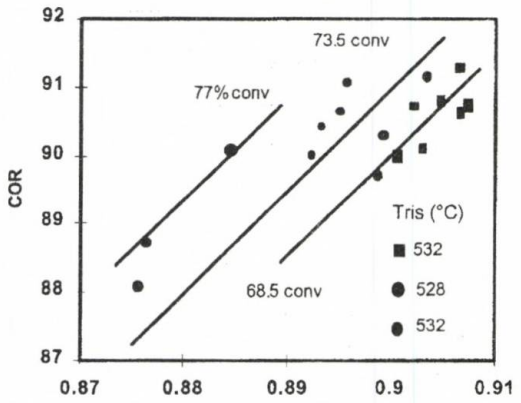
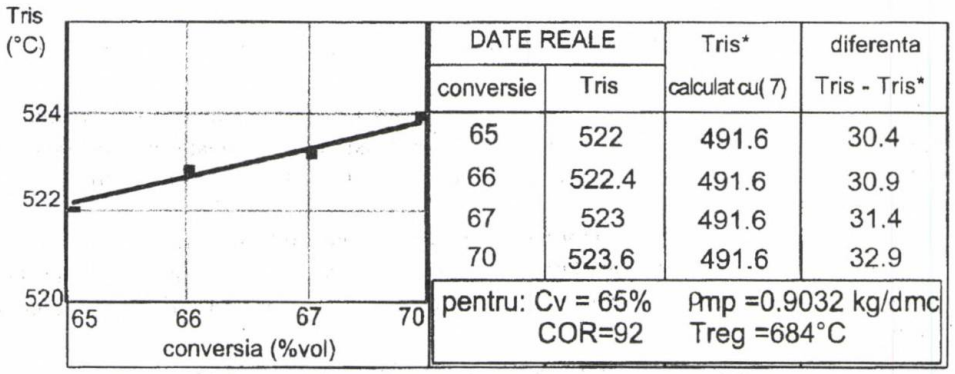


Fig. 6. Influența densității alimentării și conversiei asupra temperaturii din reactor [5]



DATE REALE		Tris*	diferenta
conversie	Tris	calculat cu(7)	Tris - Tris*
65	522	491.6	30.4
66	522.4	491.6	30.9
67	523	491.6	31.4
70	523.6	491.6	32.9

pentru: Cv = 65% ρmp =0.9032 kg/dmc
COR=92 Treg =684°C

Fig. 7. Variația temperaturii în riser cu conversia

Prezența în relația de calcul a temperaturii în riser a densității este susținută de motivația că densitatea alimentării, asimilată ca perturbație majoră pentru proces, are influență asupra cifrei octanice research (fig. 6), densitatea constituind o măsură (prin raportul C_N/C_P) a parafinicității ei. Creșterea densității alimentării de la 880 kg/m^3 la 900 kg/m^3 determină o creștere a cifrei octanice de la 88 la 91 [5].

Examinând valorile temperaturii în reactor obținute cu relația (7) pentru diferite valori ale temperaturii în regenerator, ale cifrei octanice și ale densității materiei prime se pot remarca următoarele aprecieri calitative:

- creșterea densității duce la scăderea temperaturii în riser deoarece se știe, că o materie primă mai grea se crachează mai ușor;
- creșterea cifrei octanice cu o unitate duce la creșterea temperaturii în riser cu 5 grade în condițiile unei alimentări de aceeași natură;
- relația furnizează deci, informații calitative referitoare la sensul de variație a mărimilor implicate și nu reflectă dependența temperaturii în reactor în funcție de nivelul de conversie dorit; relația (7) este valabilă doar pentru condiții de operare la valoare constantă a conversiei.

Pentru a evidenția evoluția temperaturii în riser în funcție de diversele valori ale conversiei, se impune deducerea unei relații de tipul $T_{ris}=f(T_{reg}, COR, \rho_{mp}, C_v)$.

În acest sens, autorii, examinând câteva seturi de date preluate din instalația industrială privind dependența temperaturii în riser în funcție de conversie, au constatat o dependență liniară între cele două variabile (fig. 7).

Se caută prin urmare un termen care, atașat relației (7), să descrie corect influența conversiei.

Tabelul 5

VALORILE LUI T_{ris} OBȚINUTE CU RELAȚIA (8)

COR	T_{ris}, °C	C_v, % vol	T_{ris}, °C	ρ_{mp}, kg/dm^3	T_{ris}, °C
90	520	65	522	0,9095	522
91	521	66	522,5	-	-
92	522	67	523	-	-
93	523	70	524,5	0,9135	521,8
C_v = 65% vol ρ_{mp}=0,9032 kg/dm^3 T_{reg}=684°C		ρ_{mp}=0,9032 kg/dm^3 T_{reg}=684°C COR=92		T_{reg}=684°C COR=92 C_v=65% vol	

S-a constatat că interpolarea valorilor conversiei și ale diferenței de temperatură este cel mai bine realizată cu un polinom de gradul I, acesta fiind termenul căutat:

$$dif = 0,5C_v + 2,1$$

Urmând calea aceluiași raționament, relația (7) a fost corectată prin deducerea unui alt termen care descrie influența COR asupra temperaturii.

Relația astfel dedusă este de forma:

$$T_{ris} = 0,165(T_{reg}-670) + 0,955COR + 0,0819\rho_{mp} + 50C_v - 171,19 \quad [°C] \qquad (8)$$

Așa după cum se poate remarca în tabelul 5, relația (8) descrie corect dependența $T_{ris} = f(T_{reg}, COR, \rho_{mp}, C_v)$ pe domeniul de valori curente ale variabilelor independente.

Examinând figurile, 5, 6, 7 și tabelul 5 se poate trage concluzia că relația de calcul al comenzii T_{ris} propusă este corectă, nivelul termic obținut prin simulare fiind apropiat de temperatura la care operează în mod obișnuit reactorul.

Determinarea relațiilor de calcul asociate comenzii debitului de aer pentru regenerare

Cocsul depus pe catalizator este ars în regenerator pentru a regenera catalizatorul și pentru a furniza necesarul de căldură pentru reacțiile de cracare care au loc în riser. În funcție de cantitatea de cocs depus, procesul de regenerare poate decurge în două moduri distincte: combustie parțială sau combustie completă.

În lucrare se pune accentul pe combustia parțială, mod în care operează majoritatea instalațiilor de cracare din țară. În combustia parțială, conversia cocsului la CO_2 nu este completă, în gazul de ardere găsindu-se o cantitate semnificativă de CO. Gazul cu această compoziție intră în CO-boiler pentru desăvârșirea combustiei CO la CO_2 și producerea aburului de înaltă presiune.

Dacă concentrația oxigenului care părăsește faza densă a stratului de catalizator este mare, acesta va intra în reacție cu monoxidul de carbon convertindu-se la dioxid; reacția fiind puternic exotermă, produce o creștere exagerată a temperaturii, peste limitele termice impuse de materialul din care este construit regeneratorul, putând afecta integritatea utilajului.

Cunoașterea necesarului de aer pentru regenerare și a raportului CO_2/CO ca măsură a celor două moduri de operare este foarte importantă pentru a preveni deteriorarea utilajului și funcționarea anormală a instalației în general.

Ultima generație de catalizatori, care conțin promotori de combustie, pot favoriza operarea regeneratorului la arderea completă a CO. Între aceste două moduri de operare părerile sunt împărțite datorită unor considerente de ordin economic legate de producția de abur de înaltă presiune în CO-boiler.

Pentru determinarea relațiilor de calcul al debitului aerului necesar regenerării, autorii s-au inspirat din lucrările lui Errazu [3], care a studiat regenerarea catalizatorului pe un model care presupune că oxigenul este uniform distribuit în faza densă de catalizator, iar curgerea aerului este de tip piston.

Regeneratorul este descris de ecuațiile prezentate în continuare.

- ecuația de bilanț pentru cocsul depus pe catalizator:

$$W\frac{d}{dt}C_{st} = F_s(C_{st} - C_{rc}) - R_{cb} \quad ; \qquad \left[\frac{kg}{min}\right] \qquad (9)$$

- viteza de ardere a cocsului se calculează cu relația:

$$R_{cb} = K_{cb} * exp\left(\frac{-E_{cb}}{RT_{reg}}\right) O_d C_{rc} W = KO_d C_{rc} W \quad ; \qquad \left[\frac{kg}{min}\right] \qquad (10)$$

- ecuația de bilanț pentru oxigenul din stratul dens de catalizator:

$$W_a \frac{d}{dt}O_d = \frac{F_a}{M_a}(O_{in} - O_d) - \frac{(1-\sigma)n + 2 + 4\sigma}{4(1+\sigma)} \frac{R_{cb}}{M_c} \quad . \qquad \left[\frac{kg}{min}\right] \qquad (11)$$

Pentru estimarea fracției masice de cocs depus pe catalizator, autorii au folosit relația empirică dedusă de Kurihara [6]:

$$C_{cat} = k_c \sqrt{\frac{t_c}{C_{re}^n} * exp\left(\frac{-E_{cf}}{RT_{ris}}\right)} \quad . \qquad \left[\frac{kg}{kg}\right] \qquad (12)$$

Fracția masică de cocs pe catalizatorul ce părăsește riserul este:

$$C_{st} = C_{rc} + C_{cat} \quad . \qquad \left[\frac{kg}{kg}\right] \qquad (13)$$

Explicitând diferența C_{st}-C_{rc} din (13) și înlocuită în (9), se obține:

$$W\frac{d}{dt}C_{rc} = F_s C_{cat} - R_{cb} \quad . \qquad \left[\frac{kg}{min}\right] \qquad (14)$$

Din relația (14) scrisă pentru regim staționar și din (10) se obține expresia pentru O_d (fracția molară de oxigen pentru regenerare):

$$O_d = F_s C_{cat} / WKC_{rc} \quad . \qquad [fr.mol] \qquad (15)$$

Introducând notația CMP=D_{cat}/D_{mp}, relația (15) devine:

$$O_d = CMP\ D_{mp} C_{cat} / WKC_{rc} \quad . \qquad [fr.mol] \qquad (16)$$

Din ecuația (16) scrisă în regim staționar după ce s-au efectuat înlocuirile necesare, a rezultat expresia debitului molar pentru aer de regenerare

$$F_a = sKO_d C_{rc} W / (O_{in} - O_d) \qquad \left[\frac{kmol}{min}\right] \quad . \qquad (17)$$

unde:

$$S = \frac{(1-\sigma)n + 2 + 4\sigma}{4(1+\sigma)} \qquad \left[\frac{kmol}{min}\right] \quad , \qquad (18)$$

Deoarece în literatură s-a lucrat în kmol/min pentru mărimea Q_{aer} s-a făcut trecerea la unități S.I.:

$$Q_{aer} = F_a\left[\frac{kmol}{min}\right] = F_a\left[\frac{28,9}{60}\right]\left[\frac{kg}{s}\right] = F_a \frac{3600}{1,29}\left[\frac{m^3}{h}\right] \quad . \qquad (19)$$

Anumite mărimi implicate în relațiile mai sus descrise, în special K și s, au fost adaptate pentru ca valorile obținute pentru Q_{aer} să se înscrie în limitele unei funcționări normale a instalației.

Expresiile deduse de autori pentru cele două mărimi sunt:

$$s = 0,0015\sigma^2 + 0,01\sigma + 0,0722; \qquad (20)$$

$$K = 4,0051 * 10^{-5} T_{rg}^2 - 0,015 T_{reg} - 2,877 * 10^{-7}. \qquad (21)$$

Utilizând datele preluate din instalație, prezentate în tabelul 2 ca date de intrare în model și procedura descrisă mai sus, s-a calculat debitul de aer necesar regenerării catalizatorului la diverse valori ale debitului de materie primă. În tabelul 6 se prezintă rezultatele calculului cu relația (19) pentru domeniul debitului de alimentare cuprins între 126...128 m^3/h.

Tabelul 6

EVOLUȚIA COMENZII Q_{aer} LA DIVERSE VALORI ALE DEBITULUI DE MATERIE PRIMĂ

Perioada	Q_{mp}, m^3/h	T_{reg}, °C	Q_{aer}, m^3_N/h
ziua II*	127	684	87421
ziua III	128	685	88764
...	129	700	88860
pentru Cv = 65% vol şi ρ_{mp} = 0.9032 kg/dm^3			

Examinând comparativ tabelele 2 şi 6 se constată că:

- valorile calculate ale debitului de aer de regenerare sunt apropiate de cele practicate în industrie pentru condițiile de operare menționate;

- este evident că, în condițiile menținerii unui raport catalizator/materie primă constant (CMP=8), debitul de aer de regenerare crește cu creșterea debitului de materie primă, datorită creșterii în egală măsură a debitului de catalizator, afirmația fiind întărită şi de elementele de bilanț ilustrate în tabelul 3 (952 t/h în ziua II, față de 1206 t/h în ziua III);

- temperatura în regenerator crește ușor cu creșterea debitului de aer, valoarea de 683°C calculată pentru ziua a II-a fiind mai mică decât valoarea înregistrată în instalație (684°C) datorită faptului că modelul propus nu ia în considerație efectul injecției de benzină la nodul de amestec;

- din observarea relațiilor (9)...(20) rezultă că Q_{aer} depinde de variabilele indicate sintetic în relația:

$$Q_{aer} = f(C_{rc}, Q_{mp}, T_{reg}, T_{ris}, \sigma, CMP). \left[\frac{m^3}{h}\right] \quad (22)$$

S-a demonstrat astfel, corectitudinea relațiilor propuse prin compararea valorilor calculate cu valori din instalația industrială.

Determinarea relațiilor de calcul asociate comenzii ΔP reactor regenerator

Presiunea în reactor

În instalațiile moderne cu circulația catalizatorului, materia primă se prelucrează la presiuni moderate (0,8...1,9 bar). Creșterea presiunii determină creșterea conversiei, asociată cu o ușoară scădere a randamentului în benzină şi fracție C4, (tabelul 7) ca urmare a creșterii timpului de reacție [11].

Cu creșterea presiunii, conținutul de olefine din benzină scade ușor, ca rezultat al intensificării reacțiilor de transfer de hidrogen [11, 13] fiind favorizate reacțiile de condensare ce conduc la creșterea depunerilor de cocs de pe catalizator; concomitent scade şi cifra octanică a benzinei.

Operarea instalației la presiuni mai ridicate reduce consumul de energie la compresorul de gaze, având ca dezavantaj creșterea consumului de energie al turbosuflantei de aer; în plus, presiunile mari măresc pericolul în exploatarea instalației.

Nu este avantajos deci, a se lucra la presiuni pe reactor mai mari decât impun căderile de presiune din sistemul de fracționare a produselor [1]. Limitele maxime şi minime de operare ale reactorului şi regeneratorului sunt redate în tabelul 1. Presiunea din reactor determină şi presiunea din sistemul de regenerare.

Presiunea din reactor a fost dedusă din relațiile propuse de Mc Farlane [9]:

$$\frac{C_v}{1 - C_v} = \frac{K_{cr} P_{ra} W_a}{Q_{mp}/60} \quad ; \quad (24)$$

$$K_{cr} = \frac{k_{cr}}{C_{cat} C_{rc}^{0,15}} exp\left[\frac{-\Delta E_{cr}}{R T_{ris}}\right] \cdot \left[\frac{m^3}{Pa\ kg\ min}\right] \quad (25)$$

Din relațiile (24) și (25) se obține:

$$P_{ra} = \frac{\frac{C_v}{1-C_v}\frac{Q_{mp}}{60}}{W_a K_{cr}} \quad [Pa] \tag{26}$$

Deoarece în literatură s-a lucrat în N/m^2, pentru mărimea P_{ra} s-a făcut transformarea în bari:

$$P_{ra}\,[Pa] = P_{ra} * 10^{-3}\,[kPa] = 0{,}00981 * P_{ra}\,[bar] \tag{27}$$

Presiunea în regenerator

Practica industrială a demonstrat că presiunea în regenerator trebuie să fie cu puțin mai mare decât presiunea în reactor, în primul rând pentru menținerea circulație catalizatorului în sensul corect de circulație. Acest fapt a fost demonstrat de autor pe o instalație pilot și descris în lucrarea [1].

Presiunea se corelează cu cantitatea de cocs depus pe catalizator și cu temepratura, întrucât aceasta din urmă influențează viteza reacției de ardere prin mărirea presiunii parțiale a oxigenului.

Relația de calcul a presiunii în regenerator se bazează pe relația dedusă de Kurihara [6] și care exprimă corelația factorilor amintiți:

$$P_{rg} = \frac{\left(\frac{63,6}{Q_{aer}^2} + \frac{1}{78,22 C_{rc}\ nn}\right) ln\left(\frac{O_d}{O_{in}}\right)}{W} \quad [bar] \tag{28}$$

cu notația:

$$nn = (-8{,}486 * 10^{-6} T_{reg}^2 + 0{,}0158 T_{reg} - 4{,}5062 * 10^{-8}) * 10^{-9}. \tag{29}$$

Forma relațiilor 28 și 29 cât și coeficienții acestora au fost adaptați de către autori pentru a genera valori ale presiunii în limitele acceptate tehnologic.

Valoarea comenzii ΔP regenerator-reactor este:

$$\Delta P = P_{ra} - P_{rg}\,. \tag{30}$$

și este indicată sintetic de relația:

$$\Delta P = f(C_v, Q_{mp}, T_{reg}, \rho_{mp}). \tag{31}$$

Cu această relația s-a calculat diferența de presiune riser-regenerator la diverse valori ale conversiei, debitul de materie primă, temperaturii în regenerator și densității alimentării. În tabelul 8 se prezintă rezultatele simulării în condițiile menționate.

Examinând comparativ tabelele 2 și 8 se constată că valorile calculate cu relațiile (23)...(31) ale presiunii pe cele două utilaje și implicit ale diferenței de presiune reactor-regenerator se mențin relativ constante fiind conforme cu realitatea, situându-se în limitele acceptate de operare a instalației.

Rezultatele obținute evidențiază următoarele:

- valorile calculate ale presiunii pe sistemul reactor-regenerator și implicit a presiunii diferențiale ΔP sunt apropiate de cele practicate în industrie pentru condițiile de operare menționate:;
- presiunea pe regenerator nu este influențată de nivelul conversiei ci numai de temperatura T_{reg} care influențează viteza reacției de ardere a cocsului, aceasta din urmă fiind corelată cu debitul de aer pentru regenerare (relația 18);
- presiunea pe reactor se menține relativ constantă fiind influențată numai de nivelul conversiei;
- metoda de calcul al comenzii ΔP reactor-regenerator este corectă.

Modelul matematic de conducere sintetizat în tabelul 9 cuprinde principalele relații de calcul al celor trei comenzi, precum și relații intermediare necesare evaluării celor dintâi.

Variabila *W* (zestrea de catalizator din regenerator), a fost înlocuită cu expresia W* (1-ziua*5*1E-5), care reprezintă pierderea zilnică de catalizator datorită antrenării acestuia în produsele de reacție care părăsesc cele două reactoare. Pierderea de catalizator zilnică este de circa 1 t/zi, catalizatorul pierdut fiind

Tabelul 7

INFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA PERFORMANȚELOR INSTALAȚIEI DE CRACARE CATALITICĂ [11]

Presiunea [bar]	0.69	1.72	2.76
Conversia, [%vol]	69.3	70.4	75.7
Randamente			
• benzină [%vol]	53.1	52.6	51.2
• cocs [%masă]	7.4	9.6	12.4

completat odată pe săptămână cu o cantitate echivalentă de catalizator proaspăt.

Variabila *ziua*, ia valori de la 0 la 6 corespunzătoare zilelor trecute de la utima adăugare de catalizator proaspăt. Deci, pentru ziua în care se completează catalizatorul, variabila *ziua* are valoarea "0".

În paragraful următor, autorii prezintă o modalitate de integrare a modelului matematic propus într-o structură evoluată de conducere a procesului de cracare catalitică.

Exemple de utilizare a modelului matematic de conducere

După cum este sugerat în figura 1, la nivelul de bază (nivelul 1) se află sistemele de reglare automată care permit menținerea stării dorite (de referință) a procesului de cracare catalitică, desigur pentru acest nivel de bază. La acest nivel se găsesc regulatoarele care primesc de la traductoare semnalele asociate temperaturii în riser, debitului de aer de regenerare, presiunii în regenerator și nivelului în riser, le compară cu valorile dorite și generează comenzile Q_{cat}, Q_{aer} și P_{reg} asupra elementelor de execuție. În structura ierarhică descrisă în figura 1, SRA nivel de catalizator nu este subordonată nivelului ierarhic superior.

Valorile vectorului *i* asociat stării de referință pentru nivelul 1 sunt primite de la nivelul superior 2. Acestea sunt: temperatura în riser T_{ris}, debitul aerului de regenerare Q_{aer} și diferența de presiune între reactor și regenerator ΔP.

Modelul matematic de conducere elaborat permite calculul valorilor comenzilor T_{ris}, Q_{aer} și ΔP care, așa cum s-a arătat, sunt prescrieri pentru buclele de reglare a nivelului 1.

În cele ce urmează se prezintă printr-un exemplu de calcul al valorilor acestor comenzi, modul de utilizare a modelului matematic elaborat.

Pentru reglarea procesului la nivelul ierarhic 2, mărimile de ieșire din proces sunt exprimate prin temperatură în regenerator, conversie, cifră octanică research, cocs remanent și raportul volumic CO_2/CO. Pentru exemplul de control au fost propuse următoarele valori pentru componentele vectorului mărime de ieșire: $T_{reg} = 684^{\circ}C$, $C_v = 65\%$ vol, COR = 92, Crc = 0,0041 fr. masică și $CO_2/CO=1,3$.

Pentru componentele vectorului perturbație s-au ales următoarele domenii de variație, expresive pentru procesul de cracare catalitică:

- densitate materie primă 866...934 kg/m^3;
- punct de anilină 63...110°C;
- conținut de sulf 0,13...0,9% masă;
- interval de distilare inițial/final 140/512...150/140;
- debit materie primă 100...150 m^3/h.

Pentru valorile mărimilor de ieșire prezentate și pentru următorul set de perturbații, aplicarea relațiilor modelului matematic de conducere generează rezultatele:

$T_{mrf} = (270+330+376+468) / 5 = 373.4$ °C;

$\alpha = 75-0.065(32+1.8*373.4) -0.9*0.32+ 0.26*(32+1.8*76.2) - 0.6*(32+1.8*76.2) / 903.2*1000 = 81.74$;

$COR = 80.67+ 0.5*10^{-4} * 0.65-0.0013*0.65*81.74 + 0.0012*81.34^2 + 0.153*0.65+ + 0.36*10^{-3}*81.76 = 92.03$;

$D_{mp} = 126.7 * 903.2 / 60 = 1907.25$ kg/min = 114.4 t/h;

$K = 4.0051*10^{-5} * 684^2 - 0.0151 * 684-2.8877 *10^{-7} = 8$;

$T_{ris} = 0.165* (684-670) + 0.955* 92.03+0.0819* 903.2+50* 0.65-171.19 = 522$ °C;

$$C_{cat} = 0.207\sqrt{\frac{9.6}{\sqrt{0.0041^{0.4}}}\exp\left(\frac{-51.7}{0.0062\,(522+273)}\right)} = 0.0094 \text{ fr. masă};$$

$O_d = 7.1*1907.25*0.0094 / 8 / 0.0041 / 200000 = 0.0194$ fr. masă;

$s = -0.0015*1.3^2 + 0.011*1.3 + 0.0722 = 0.083$;

$Fa = 0.083*8*0.413*0.0041*200000 / (0.1842 - 0.0194) = 65.091$ kmol / min;

$$Q_{aer} = F_a \frac{28.9}{60}\frac{3600}{1.29} = 87494.7 \text{ m}^3/\text{h};$$

$$K_{CR} = \frac{9.055 \cdot 10^{-5}}{0.0094 \cdot 0.0041^{0.15}}\exp\left(\frac{-49.99}{0.0062\,(273+522)}\right) = 8.57 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/(\text{Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{min});$$

$$P_{ra} = \left(\frac{0.65}{1-0.65}\frac{127.6}{60}\right) / 36000/8.57 \cdot 10^{-7} = 126.98 \text{ kPa} = 126.98 \cdot 0.00981 = 1.24 \text{ bar};$$

$nn = (-8.486*10^{-6} * 684^2 + 0.0158 * 684 - 4.5062 *10^{-8})* 10^{-9} = 6.836$;

$$P_{rg} = \left(\frac{63.6}{87494.7^2} + \frac{1}{78.22 \cdot 0.0041 \cdot 6.836}\right)\ln\left(\frac{0.0194}{0.1842}\right) / 200000 = 166237.7\text{Pa} = 166.273\text{kPa};$$

$= 166.273 * 0.00981 = 1.63$ bar;

$\Delta P = 1.63 - 1.24 = 0.39$ bar;

Tabelul 8

EVOLUȚIA COMENZII ΔP REACTOR-REGENERATOR LA DIVERSE VALORI ALE CONVERSIEI, TEMPERATURII ÎN REGENERATOR ȘI CONDIȚIILOR DE ALIMENTARE

C_v, % vol	P_{rg}, bar	P_{ra}, bar	ΔP, bar
65	1,64	1,25	0,39
66	1,64	1,3	0,34
67	1,64	1,35	0,29
70	1,64	1,52	0,12
Pentru: T_{reg} = 684°C, Q_{mp} = 126,7 m^3/h, ρ_{mp} = 0,9032 kg/dm^3			
T_{reg}, °C	P_{rg}, bar	P_{ra}, bar	ΔP, bar
684	1,64	1,25	0,39
690	1,63	1,24	0,4
700	1,69	1,21	0,48
Pentru: C_v= 65% vol, Q_m = 126,7 m^3/h, ρ_{mp} = 0,9032 kg/dm^3			
Q_{mp}, m^3/h	P_{rg}, bar	P_{ra}, bar	ΔP, bar
126	1,64	1,25	0,39
128	1,65	1,27	0,39
129	1,66	1,27	0,39
Pentru: C_v= 65% vol, T_{reg} = 648°C, ρ_{mp} = 0,9032 kg/dm^3			

Aceste calcule arată că cele trei comenzi au valorile: T_{ris} = 522°C, Q_{aer} = 87495 m^3/h și ΔP = 0,39 bar. Aceste valori sunt expresive pentru operarea procesului de cracare catalitică, în condițiile specificațiilor de mai sus.

Procedând în mod similar pentru diferite seturi de valori ale perturbațiilor, s-au obținut rezultatele sintetizate în tabelul 10. Linia 4 din tabel conține rezultatele calculului prezentat în extenso mai sus.

Analiza rezultatelor din tabelul 10 permite evidențierea celor prezentate în continuare.

Așa cum rezultă din datele prezentate în liniile 1,2 și 3 există o legătură directă între temperatura în reactor și cantitatea de cocs depusă pe catalizator. Creșterea temperaturii în reactor la același raport de contactare are drept consecință creșterea conversiei, scăderea randamentului în benzină și creșterea

Tabelul 9

SISTEMUL DE ECUAȚII ALE MODELULUI MATEMATIC DE CONDUCERE A SISTEMULUI REACTOR-REGENRATOR

$$T_{mvf} = (T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{90})/5 \quad [C]$$

$$\alpha = 75 - 0.065\,(32 + 1.8 \cdot T_{mvf}) - 0.9\,sulf + 0.26(32 + 1.8 \cdot P_{an}) - 0.6\,(32 + 1.8 \cdot P_{an})/1000 \cdot \rho_{mp}$$

$$COR = 80.67 + 0.5 \cdot 10^{-4}\,C_v^2 - 0.0013 C_v \alpha + 0.0012\alpha^2 + 0.133 C_v + 0.36 \cdot 10^{-3}\alpha$$

$$T_{ris} = 0.165(T_{reg} - 670) + 0.955\,COR + 0.081\,\rho_{mp} + 50\,C_v - 171.19 \quad [^\circ C]$$

$$D_{mp} = Q_{mp}\,\rho_{mp}/60 \quad [kg/min]$$

$$K = 4.0051 * 10^{-5}\,T_{reg}^2 - 0.015\,T_{reg} - 2.877 * 10^{-7}$$

$$C_{cat} = k_c \sqrt{\frac{t_c}{C_{rc}^{0.4}}\,\exp\left(\frac{-E_{cf}}{R\,(T_{ris}+273)}\right)} \quad [fr.masă]$$

$$W = W(1 - ziua * 5 * 1E - 5) \quad [kg]$$

$$O_d = CMP\,D_{mp}\,C_{cat}\,/\,W\,K\,C_{rc} \quad [fr.molară]$$

$$s = -0.0015\sigma^2 + 0.011\sigma + 0.0722$$

$$F_a = s\,K\,O_d\,C_{rc}\,W\,/\,(O_{in} - O_d) \quad [kmol/min]$$

$$F_a\left[\frac{kmol}{min}\right] = F_a \frac{28.9}{60}\left[\frac{kg}{s}\right] = F_a \frac{3600}{1.29}\left[\frac{m^3}{h}\right] = Q_{aer}$$

$$K_{cr} = \frac{k_{cr}}{C_{cat}\,C_{rc}^{0.15}}\,\exp\left[\frac{-\Delta E_{cr}}{R\,(T_{ris}+273)}\right] \quad \left[\frac{m^3}{Pa\ kg\ min}\right]$$

$$P_{ra} = \frac{C_v}{1-C_v}\,\frac{Q_{mp}}{\rho_{mp}\,60}\,/\,W\,/\,K_{cr} \quad [kPa]$$

$$P_{ra}\,[kPa] = 0.00981 * P_{ra} \quad [bar]$$

$$nn = \left(-8.486 * 10^{-6} T_{reg}^2 + 0.0158\,T_{reg} - 4.5062 * 10^{-8}\right) * 10^{-9}$$

$$P_{rg} = \frac{\left(\frac{63.6}{Q_{aer}^2} + \frac{1}{78.22\ C_{rc}\ nn}\right)\ln\left(\frac{O_d}{O_{in}}\right)}{W} \quad [bar]$$

$$P_{rg}\,[Pa] = P_{rg} \cdot 10^{-3}\,[kPa] = 0.00981 \cdot P_{rg} \quad [bar]$$

$$\Delta P = P_{ra} - P_{rg} \quad [bar]$$

randamentului în cocs. Pe de altă parte, creșterea conținutului de cocs depus pe catalizator (de la 0,00909 la 0,00984 fr. masă) în condițiile în care mărimea de ieșire cocs remanent este fixată la o valoare constantă (0,0041 fr. masă), determină creșterea temperaturii în regenerator, fapt confirmat și de creșterea debitului aerului de regenerare de la 83429 m^3/h la 91151 m^3/h.

Scăderea punctului de anilină (de la 110°C la 63°C) asociat caracterului chimic al celor patru materii prime tipice pentru procesul de cracare catalitică, duce la scăderea temperaturii în reactor de la 525°C la 520°C, deoarece predisponibilitatea pentru cracare este mai ridicată pentru materiile prime alchil aromatice, ea diminuându-se pe măsură ce compoziția chimică a materiei prime se deplasează către un conținut mai ridicat de parafine.

O scădere a debitului de materie primă de la 126,7 m^3/h la 110 m^3/h are drept consecință creșterea timpului mediu de staționare a amestecului hidrocarburi-catalizator și, prin urmare, cantitatea de cocs formată în reactor va fi mai mare, ca urmare a intensificării reacțiilor secundare nedorite. Catalizatorul uzat, pe care s-a depus mai mult cocs ajunge în regenerator, unde, conform ipotezelor, temperatura în regenerator și cocsul remanent rămân constante. Arderea cantității suplimentare de cocs presupune un debit de aer mai mare. În cazul de față creșterea debitului aerului de regenerare este de la 89516 m^3/h la 94442 m^3/h.

Tabelul 10

EXEMPLELE DE UTILIZARE ALE MODELULUI MATEMATIC DE CONDUCERE

Ex.	Perturbația		Caracteristici fizico-chimice ale materiei prime								Comenzi					Mărime derivată
	Debit m.p. (m^3/h)	Natura m.p.	Densitate (kg/m^3)	Punct anilină (°C)	Sulf (%masă)	T_{10} (°C)	T_{30} (°C)	T_{50} (°C)	T_{70} (°C)	T_{90} (°C)	T_{ris} (°C)	Q_{aer} (m^3/h)	P_{reg} (bar)	P_{ris} (bar)	ΔP (bar)	cocs depus pe cat. (fr. masă)
1	126.7	parafinică	866	110	0.13	340	390	430	480	530	525	91151	1.67	1.23	0.44	0.00984
2	126.7	naftenică	893	87	0.4	295	375	420	481	530	523	89861	1.66	1.26	0.39	0.00971
3	.126.7	alchil aro-matică	934	63	0.9	335	386	430	470	500	520	83429	1.58	1.23	0.35	0.00909
4	**126.7**	**alimentare CC tipică**	**903.2**	**76.2**	**0.32**	**270**	**330**	**376**	**423**	**468**	**522**	**89516**	**1.65**	**1.27**	**0.38**	**0.00968**
5	110	alimentare CC tipică	903.2	76.2	0.32	270	330	376	423	468	522	94442	1.71	1.16	0.55	0.0105

Aceste considerații rezultate în urma simulării, arată că modelul matematic elaborat poate fi utilizat pentru calculul comenzilor T_{ris}, Q_{aer} și ΔP necesare reglării procesului de cracare catalitică la nivelul ierarhic 2, unde mărimile de ieșire sunt exprimate prin: T_{reg}, C_v, COR, C_{rc} și raportul volumic CO_2/CO.

Concluzii

În prima parte a lucrării se arată că tratarea ierarhică a nivelurilor de reglare a sistemului reactor-regenerator constituie o modalitate eficientă de abordare a acestui proces industrial complex. Această tratare ierarhică oferă, printre altele, posibilitatea de a stabili eficient componența vectorilor comandă, perturbația și mărimea de ieșire pentru fiecare nivel de reglare.

În cea de-a doua parte a lucrării a fost stabilit un model matematic de conducere performant, utilizabil pentru componenta de reglare după perturbație a celui de-al doilea nivel ierarhic al procesului de cracare catalitică.

Notații

C_{st} - fracție masică cocs pe catalizatorul uzat, kg/kg;
C_{rc} - fracție masică cocs rămas pe catalizator după regenerare, kg/kg;
C_{cat} - fracție masică de cocs depus pe catalizator, kg/kg;
C_v - conversie fr. vol., 0,65;
COR - cifra octanică research, 92;
CMP - raport catalizator materie primă, t/t, 7;
C_i - conținut de cocs pe catalizatorul uzat, % masă, 1,3;
C_e - conținut de cocs pe catalizatorul regenerat, % masă, 0,4;
CO_2, CO, O_2 - compoziția gazelor de ardere, % vol, 14,0; 2,0; 0,4;
D_{cat} - debit masic catalizator, t/h, 951,4;
D_{cocs} - debit masic de cocs ars, t/h;
D_{mp} - debit masic materie primă, t/h;
E_{cb} - energia de activare pentru combustia cocsului, kJ/mol, 158,59;
E_{cf} - energia de activare pentru formarea cocsului, kJ/mol, 51,7;
ΔE_{cr} - energia de activare pentru reacția de cracare, kJ/mol, 49,99;
F_a - debit masic de alimentare aer, kmol/min;
F_c - debit masic de catalizator, kg/s;
F_s - debit de catalizator uzat, kg/s;
K - constanta cinetică, min^{-1};
K_{cb} - cosntanta vitezei de ardere a cocsului, min^{-1};
K_{CR} - constanta cinetică, $m^3/Pa\ kg\ min$;
k_{CR} constanta cinetică, $m^3/Pa\ kg\ min$, $9,055*10^{-5}$;
k_c - constanta vitezei de formare a cocsului, s^{-1}, 0,207;
M_a - masa moleculară a aerului, kg/mol, 28,85;
M_c - masa moleculară a cocsului, kg/kg mol, 14;
M - masa moleculară medie a reactanților, kg/kmol;
n - număr moli de hidrogen / număr moli de carbon, 2;
nn - factor de corecție;
O_{in} - concentrația oxigenului din aer la intrarea în regenerator, fr. mol, 0,2136;

Q_d - concentrația oxigenului în gazul care părăsește regeneratorul, fr. mol;
P - presiunea medie a reactanților, bar;
P_{an} - punct anilină, °C, 76,2;
P_{ra} - presiunea în reactor, bar;
P_{rg} - presiunea în regenerator, bar;
ΔP - diferenta de presiune riser-regenerator, bar;
R - constanta universală a gazelor, kJ/molK, 0,0062;
sulf - conținutul de sulf al materiei prime, % masă, 0,32;
s - factor de corecție;
T_{reg} - temperatura în regenerator, °C, 684;
T_{ris} - temperatura în riser, °C;
T_{mvf} - temperatura medie volumică de fierbere, °C;
t_c - timp de staționare al catalizatorului în riser, s, 9,6;
Q_{aer} - debit volumetric aer, m^3/h;
Q_{mp} - debit volumetric materie primă, m^3/h, 126,7;
W_a - zestrea catalizatorului din riser, kg, 36000;
W - zestrea catalizatorului din instalație, kg, 200000.

Litere grecești

α - factor caracterizare materie primă;
η_t - fracție de volum liber total;
ρ_{mp} - densitate materie primă, kg/dm^3, 0,9032;
σ - raport molar CO_2/CO în regenerator, mol/mol;
τ - timp de reacție, s;
$\overline{\omega}$ - viteza volumetrică, h^{-1}.

Abrevieri

CMP - raport catalizator/materie primă;
COR - cifra octanică research;
MMC - model matematic de conducere;
MAT - test de activitate a catalizatorului.

Bibliografie

1. CÎRNICI, V., MOCANU, L. și PREDA, M., Journal of the Romanian Catalysis Society, **2**, nr. 2, 1993
2. CORELLA, J. și FRANCÉS, E., A model for the riser of a FCC unit based on the kinetics of cracking and deactivation from lab. tests, Sympósio Ibero-Americano de Catálise, , Rio, Brasil, 1990
3. ERRAZU, A.F., DE LASA, H.I. și SARTI, F., Can. J. Chem. Eng., **57**, 1979, p. 191
4. EVELIN, LEE, FRANK, R. și GROVES, J.R., Mathematical Model of the Fluidized Bed Catalytic Cracking Plant, Transactions of the Society for Computer Simulation, **2**, nr. 3, p. 219
5. HAMMERSHAIMB, U.H. și LOMAS, A.D., Katalistik's 6th Annual Fluid cat. Cracking Symposium, Munich, may 1985
6. HOVD, M. și SKOGESTAND, S., AIChE Journal, **39**, nr. 13, dec. 1993
7. JACK, W. BARNETT, The influence of optimized crude oil Desalting on heavy oil cracking, Katalistiks fifth Cat. Cracking Symp., May 23-24, Viena, Austria, 1984
8. MARINOIU, V. și PARASCHIV, N., Automatizarea proceselor chimice, Ed. Tehnică București, 1992
9. McFARLANE, RANDAL, DAVID, C și BACON, W., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, 1989, p. 1834
10. SHAH, Y.T., DALIN, I. și WICHERS, R.W., Katalistiks 3rd Annual Fluid Cat. cracking Symposium, Amsterdam, 1982
11. SUCIU, G. și ȚUNESCU, R., Ingineria prelucrarii hidrocarburilor, Ed. Tehnică,**1, 2,** București, 1983, 1993
12. De CROES, V., GROENENBOOM, G.J., CONOR, I.P.O., Noi zeoliți în cracarea catalitică, Ketjen catalyst Symphosium, 1988
13. VENUTO, P.B. și HABIB, E.T., Fluid Catalytic cracking with zeolite catalysts, Marcel Decker, New York, 1979
14. VENUTO, B.P. și LAUDIS, S.P., Advances in Catalysis, 18, 1968
15. *** ASTM Standard D 3238, Carbon distribution and structural group analysis pf petroleum oil by n-d-M method, 1974

Intrat în redacție: 4. XI. 1997

BIOTEHNOLOGIE

Procese metilante - X

C.Z.: 577.1

The methylative processes for the antranilic and for the kripto-anthranilic compounds, in which various kinds of L_p (peptidic bound) are involved are presented.

Then are also presented the methylative processes for the kriptoanthranilic compounds containing a meta-diceto-piperazinic structure (instead of para-, as is usually know).

The role of the methylative process in the structural modification of the peptidic bound is also commented.

Betainic structures are also presented as an illustrative type of methylation of the nitrogen atom.

1. Dacă vom considera triptofanul ca pe un derivat antranilic (de fapt derivatul prin care acidul antranilic este adus la condiția generală de α-aminoacid) acești compuși devin în ultimă instanță compuși kriptoantraniloantranilici (derivatul kriptoantranilic fiind triptofanul). În cadrul formulei compusului (VI) am delimitat cele două zone structurale provenind de la triptofan și de la acidul antranilic prin contururi triunghiulare punctate.

2. Acești compuși conțin L_P în care funcțiunea acilantă revine acidului antranilic (o trăsătură fundamentală a biochimiei acestuia). Formarea acestei legături a fost subliniată în formarea compusului (VI) prin reprezentarea legăturii acilante dintre gruparea CO antranilică și atomul de azot al grupei amino-triptofanice printr-o săgeată care arată sensul acilant al procesului.

3. Procesul metilant se adresează grupei $-NH_2$ aminoacide (a acidului antranilic) însă refuză să se producă la grupa NH a structurii triptofanului (de fapt de origine antranilică pe care o consideră neindividualizată, ca fiind parte a unui radical).

4. Considerând perechile (VI)-(VII) și (VIII)-(IX) gruparea metilică este un interdictor al procesului oxidativ (soldat cu formarea celei de a doua legături duble a ciclului pe care, astfel, îl împinge spre o structură aromatică).

5. În cazul compușilor (VII) și (IX), posesori, ca și ceilalți doi, ai unei structuri benzpirimidinice (marcată în formula compusului (VII) printr-o elipsă punctată) am putea spune că s-ar putea vorbi despre o anumită stare de aromatizare a structurii pirimidinice, în sensul trecerii sale la o structură aromatic-amfionică. Această structură am sugerat-o prin două tipuri de elemente grafice:

a. sarcinile din paranteze, și

b. săgeata curbată care descrie transferul legăturii duble (carbonilice) în poziția marcată prin valența punctată).

În acest sens ar mai fi posibilă și ar trebui, prin urmare, să fie luată în considerare și posibilitatea migrării prototrope a atomului de hidrogen indolic la atomul de oxigen carbonilic (fenomen reprezentat în figura 1 (Rev. Chim. nr. 3, 1998), la structura compusului (VII) printr-o săgeată punctată). Acesta ar fi un amfion cu structură pirimidinică (situație destul de frecventă în cazul multor alcaloizi de acest fel). În acest fel sarcina ⊕ ar rămâne atomului de N pirimidinic (unde este marcată), iar sarcina ⊖ (care este marcată la atomul de O carbonilic) ar reveni atomului de N indolic. Asupra sintezei acestor compuși ar fi posibil să se avanseze schema următorului curs:

a. Acidul N-metil antranilic acilează gruparea $-NH_2$ a triptofanului stabilind o L_P;

b. Triptofanul suferă un proces decarboxilativ prin care se exclude reacția concurentă de formare a unei structuri dicetopiperazinice. În figura 1 formularea compusului (VI) conține, în paranteză, gruparea -COOH eliminată care este legată printr-o linie punctată de atomul de carbon pe care l-a părăsit;

c. Gruparea NH acilată de acidul N-metil antranilic va suferi o nouă acilare (de fapt o formilare) devenind o grupare -CO—>N(CHO)-CH_2-;

d. Gruparea >N-CH_2-OH va reacționa aldolizant cu gruparea metilaminoantranilică stabilind între cei doi atomi de azot o punte hidroximetilenică (>N-CH(OH)-N<);

e. Gruparea -OH a punții hidroximetilenice va reacționa cu atomul de H din poziția α a nucleului indolic stabilind configurația finală a compusului pentaciclic.

În finalul acestei schițe de proces biosintetic ar mai trebui observat faptul că gruparea -CH_3 nu este numai un interdictor al aromatizării structurii pirimidinice. În egală măsură această grupare ar trebui privită și ca un limitativ al procesului de condensare a grupei -CHO pe care o împiedică să reacționeze crotonic, obligând-o la oprirea în stadiul aldolic al procesului și făcând astfel posibilă închiderea celui de al cincilea ciclu prin legarea punții metilenice dintre cei doi atomi de azot la poziția α a nucleului indolic. Absența acestei interdicții metilice de crotonizare ar fi condus la formarea în ciclul pirimidinic a legăturii duble prezente în compușii (VII) și (IX). Acest fapt ar fi ridicat problema extrem de dificilă a închiderii ultimului ciclu pe calea unui proces dehidrogenant între gruparea metil dintre cei doi atomi de azot și cea din poziția α a nucleului indolic. Acest curs al reacției pare mult mai puțin probabil.

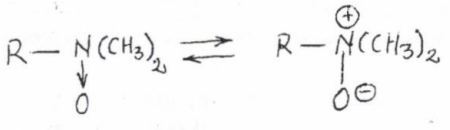
În mod global putem spune că o moleculă de acid formic (H-COOH) a închis în structura peptidului încă două cicluri. Pentru a sublinia acest proces (care în biosistem decurge etapizat conform schemei preconizate de noi), în figura 1 în structura compusului (VI) am înconjurat această grupare formil printr-un mic cerc punctat, iar legăturile sale cu ceilalți atomi le-am reprezentat prin săgeți care descriu procesul acilant.

Am putea spune chiar că, în etapa formării punții hidroximetilenice între cei doi atomi de azot (unul amino-antranilic iar celălalt aminotriptofanic), sistemul se află la o distanță foarte mică de a fi adoptat o structură dicetopiperazinică foarte particulară, căci transformarea grupării alcoolice în gruparea carbonil ar fi condus exact la un asemenea rezultat. Într-o asemenea situație ar fi apărut o "dicetopiperazină", în care, în mod foarte ciudat, cele două grupe carbonil în loc să ocupe pozițiile *para*, cum se întâmplă de obicei, acestea ar fi ocupat pozițiile *meta*. De altfel, în acord cu faptul că și cei doi atomi de azot ar fi ocupat și ei tot pozițiile *meta* în locul celor *para*, așa cum se întâmplă de obicei.

O asemenea situație își are originea în structura acidului antranilic, care chiar și când participă la formarea unei structuri clasice de tip dicetopiperazinic, așa cum este cazul compusului (V), determină o anumită anomalie (adică formarea unei structuri heptociclice în locul uneia hexaciclice, cum este cazul de obicei). De altfel formarea structurilor de tip dicetopiperazinic mai cunosc și alte anomalii (în special în antibiotice și alcaloizi). Și în acele situații, procesele metilante, în special la atomul de azot au în structura (și structurarea) compușilor un rol deosebit de important. În fine, ultima grupă, aceea a aminelor β -etil-indolice este de o foarte vizibilă origine kripto-antranilică, adică triptofanică. Pentru a sublinia acest lucru la fel ca și în cazul compușilor (VII), (VIII) și (IX) au fost marcați prin asterisc atomii de carbon de la care a fost îndepărtată gruparea -COOH printr-un proces decarboxilativ. Compușii (X), (XI), (XII) și (XIII) formează nu numai o serie ci o adevărată familie și anume într-un sens dublu. Primul sens este acela al originii lor comune, toți acești compuși fiind sintetizați de unul și același taxon - Piptadenia paregrina, ceea ce conduce la concluzia derivării lor unii din alții. Cel de al doilea sens este referitor la faptul că în cazul acestor compuși sunt caracteristice două tipuri de procese metabolice:

a. procesele decarboxilative, despre care deja s-a vorbit;

b. procesele oxidative care sunt la rândul lor de două tipuri: a. este vorba despre procesele oxidative nucleare care se produc în nucleul fenilic în poziția 5 a structurii indolice. Din acest punct de vedere se poate considera că ar putea exista o relație sintetică de tipul (X)—>(XII) și (XI)—>(XIII). Importantă pentru desfășurarea unor asemenea rute de sinteză rămâne participarea unor sisteme oxidative de tipul oxidazelor: b. procesele oxidative la atomul de azot prin formarea oxizilor de azot, constituie o linie metabolică mai generală și chiar cu un anumit viitor evolutiv, căci asemenea proces va mai fi întâlnit (așa cum am arătat deja) și la unele animale (adică la unii pești, care-și elimină azotul sub forma tri-metilamin-oxidului). Din punctul de vedere al unei posibile izomerii, acești compuși ar putea fi considerați drept săruri cuaternare de dimetilamoniu.



În fine, ultimii doi compuși, (XIV) și (XV), prezenți în același taxon, Psilocybe mexicana, sunt rezultatul, ca și compușii (XII) și (XIII) al unui proces de oxidare (de fapt hidroxilare) nucleară spre deosebire de aceia, hidroxilarea se produce nu în poziția 5, ci în poziția 4, ceea ce constituie un element de individualitate biochimică a acestui taxon. Formarea compușilor decurge și în acest caz tot prin decarboxilarea hidroxitriptofanului N-dimetilat corespunzător. Cu totul particulară în această situație apare fosforilarea grupei, -OH fenolice. Formarea sării cuaternare pare să fi fost procesul determinat al acestei fosforilări, aciditatea grupei fenolice -OH din poziția 4 nefiind probabil suficientă pentru a suporta migrația prototropă a atomului de H până la gruparea aminică terțiară. Sau poate că ar fi trebuit depășită concurența grupei NH a ciclului indolic ceva mai apropiat? (Poate, dar puțin probabil totuși). Totuși, formarea structurii de sare cuaternară de amoniu ar putea fi un proces analog formării compușilor (XI) și (XIII) pe care îi putem considera tot un fel de săruri cuaternare de amoniu. Și pentru această ultimă grupă de compuși (de origine antranilică), la fel ca și pentru primele două repetăm observația că alchilarea grupei $-NH_2$, de origine amino acidică este în exclusivitate metilantă (altă alchilare decât cea de tip C_1 fiind practic inexistentă). Ceva mai mult, atunci când gruparea $-NH_2$ își pierde funcția aminoacidică (de partener al grupei -COOH în formarea L_p) prin înglobarea în structura unui anumit radical (cum este cazul grupei $-NH_2$ antranilice devenită grupare structurală a radicalului indolic) procesul metilant o exclude ferm din câmpul reactivității sale. Acest fapt conduce la concluzia că în metabolismul aminoacidic procesul metilant este într-un anumit fel, în legătură cu posibilitatea (sau imposibilitatea) formării L_p. Datorită acestui fapt vom încerca o foarte scurtă clarificare a acestei probleme. Elementele necesare acestei clarificări sunt cuprinse în cadrul figurii 2.

În partea superioară a figurii 2 este prezentată posibilitatea izomerizării L_p de la structura carbonil-amidică la structura hidroxi-imidică, proces care, așa cum se observă, poate să decurgă și în sens invers. Introducerea unei grupe $-CH_3$ în locul atomului de H din structura L_p face imposibilă realizarea acestui proces izomeric. Procesul este prezentat la nivelul unei L_p dintr-o structură peptidică oarecare. În acest sens prezența L_p metilate (sau mai exact prezența L_p N-metilate) în peptide toxice, nefiziologice, cum sunt unele antibiotice este un fenomen semnificativ și probabil ca inductor al efectului toxic al acestui tip de compuși. Am putea afirma fără să greșim, că o asemenea L_p (adică metilată) este una anormală, ea fiind interdictivă izomerismului prototrop menționat mai sus (și care probabil are un rol foarte important în biochimia normală a proteinelor). Această metilare chiar dacă nu elimină posibilitatea formării L_p, are totuși efectul de a-i altera structura limitându-i reactivitatea (prin efectul interdictiv asupra formării structurii hidroxi-imidice). În partea a doua a figurii sunt prezentate în postura de reactanți trei perechi de aminoacizi care urmează să stabilească o L_p. Cazul A este cazul normal, în care grupa -COOH a primului aminoacid poate reacționa cu grupa $-NH_2$ a celui de al doilea aminoacid formând (DA) o L_p normală. Cazul B este cazul anormal din multe antibiotice, în care grupa -COOH a primului aminoacid poate reacționa cu grupa $-NH-CH_3$ a celui de al doilea aminoacid, formând ("DA") o L_p anormală, adică una N-metilată (deci cu reactivitate limitată prin efectul interdictiv al grupei metil). În fine, cazul C este cazul în care gruparea metil acționează ca un interdictor total al formării L_p. În această situație gruparea -COOH a primei molecule de aminoacid nu mai poate reacționa cu gruparea $-N(CH_3)_2$ a celei de a doua molecule de aminoacid (NU). De altfel, această ultimă situație pune în discuție problema: de ce nu există o L_p dimetilată (evident sub forma unei sări de dimetil amoniu cuaternare)?

Asupra acestei întrebări se concentrează cea de a treia parte a figurii 2, în care, în lungul unei catene peptidice, este prezentată o asemenea situație. După cum se poate observa, un asemenea compus ar putea suferi, cu multă ușurință o scindare hidrolitică, după mecanismul preconizat. Este însă la fel de posibil și un alt curs (similar) al procesului, care constă în adiția anionului A^- la atomul de carbon al grupei CO din structura acestei L_p, urmată de instalarea sarcinii negative la atomul de oxigen carbonilic. Evident, dubletul legăturii C-N va reveni atomului de N (determinând astfel separarea celor două fragmente) în timp cu dubletul de sarcină al atomului de oxigen va aluneca între acesta și atomul de carbon de care este legat (prin legătura simplă) determinând refacerea grupei CO (de data aceasta în cadrul unei molecule aparte). În fine, dubletul de sarcină al anionului se poate constitui în dublet de legătură la atomul de carbon al grupei CO, iar dubletul de legătură al acestui atom de carbon cu cel de azot va reveni atomului de azot ca dublet neparticipant determinând astfel ruperea acestei L_p dimetilice. Care dintre mecanisme va fi urmat și cum în funcție de condițiile concrete de reacție este însă o altă chestiune asupra căreia pentru moment nu ne vom pronunța.

În fine, în această ordine de idei, a creșterii gradului de metilare a atomului de azot din molecula aminoacizilor, nivelul maxim este reprezentat de acele structuri amfionice N-tri-metilate, cunoscute sub numele de betaine.

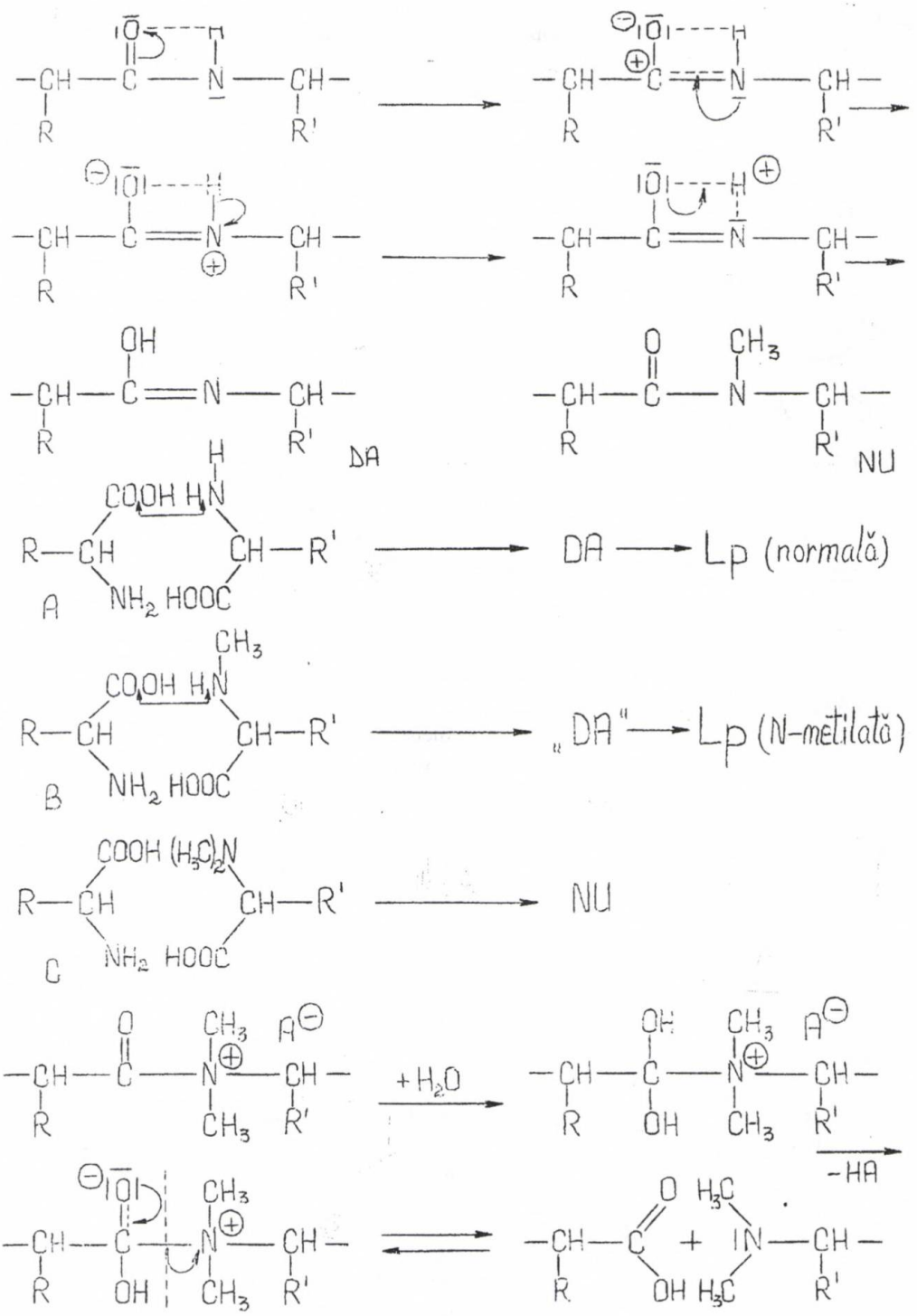


Fig. 2

Acești compuși sunt binecunoscuți pentru toxicitatea lor fapt care concordă, ca linie de conduită metabolică și cu prezența legăturilor metil peptidice în unele antibiotice cu toxicitate mare. În figura 3 sunt prezentați câțiva compuși de acest fel.

Compușii din figura 3 sunt, în ordinea prezentării lor următorii: (XVI)-stahidrina (din Stachys tuberifera, Bentonica officinalis și Courbonia virgata); (XVII)-bentonicina (din Bentonica officinalis); (XVIII)-3-HO-stahidrina (din Courbonia virgata); (XIX)-homostahidrina (din Medicago sativa);

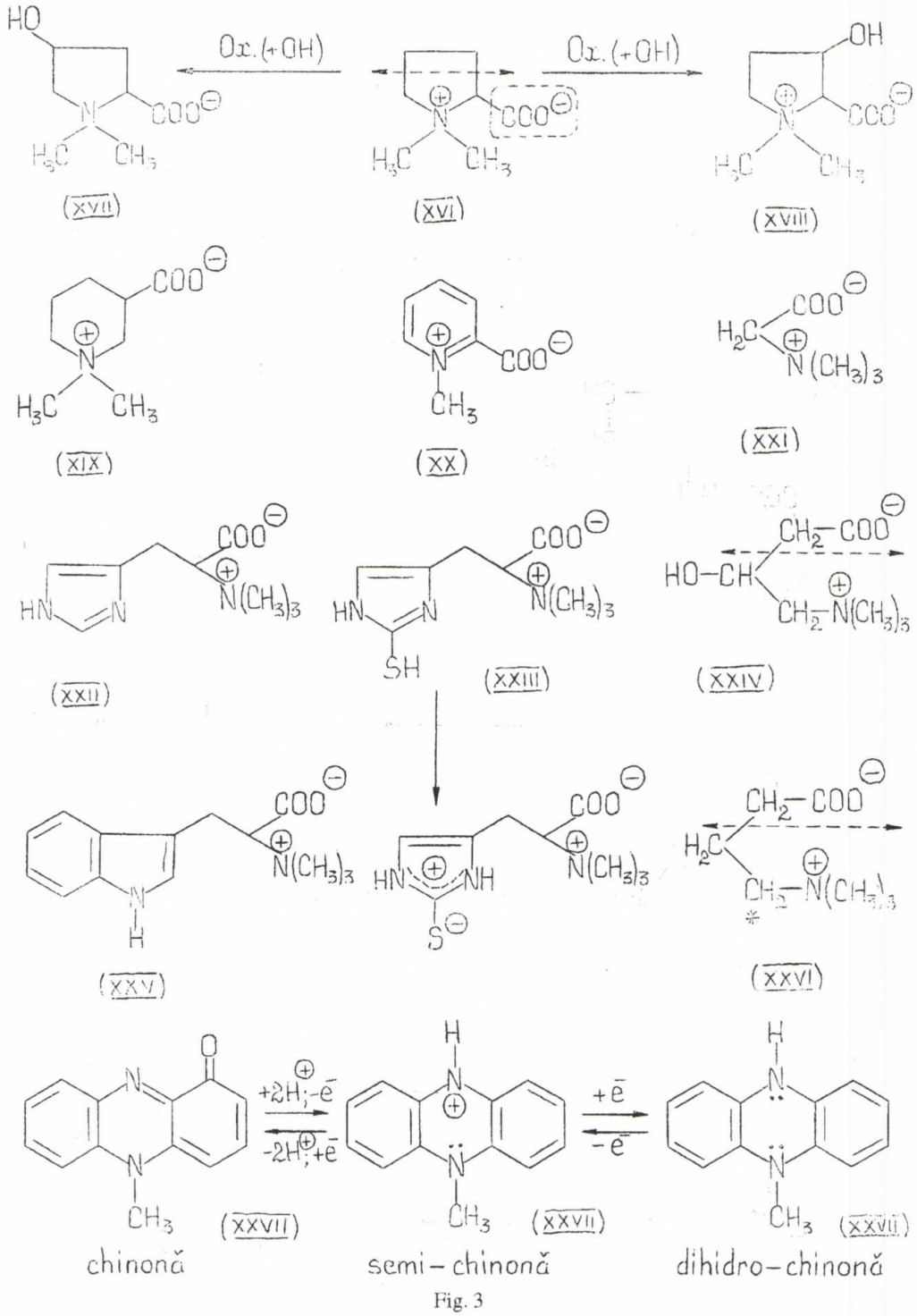


Fig. 3

(XX) - trigonelina (din Trigonella foenicum graecum); (XXI)-licina sau betaina (din Lycinium barbrum, Beta vulgaris și Chenopodium vulvaris); (XXII)-hercinina (din Amanita muscaria și Boletus edulis); (XXIII)-tionina (din Secale cornutum); (XXIV)-carnitina (din Saccharomyces cerevisiae și din germenii de Triticum sp.); (XXV)-hiforina (din Erythrina hypaphorus, variegata etc.); (XXVI)-betaina acidului γ-amino butiric (în carnea putrezită unde se formează prin decarboxilarea poziției marcate prin asterisc și este o otravă curarinică foarte puternică); (XXVII)-piocianina (din Bacillus pyocyanicus). Considerarea primilor trei compuși conduce la concluzia că aceștia formează o serie naturală în sensul proceselor prezentate în figura 3. Faptul că stahidrina, compusul (XVI) și bentonicina, compusul (XVII) se găsesc

ambii în același taxon, Bentonica officinalis conduce la concluzia că ei pot deriva unul dintr-altul. Același raționament este aplicabil și perechii de compuși (XVI) și (XVIII) ambii prezenți, de asemenea, în același taxon (de data aceasta Courbonia virgata). Putem conchide în aceste condiții că în structura stahidrinei gruparea -OH alcoolică poate ocupa una din cele două poziții conform identității celor doi taxoni. Pentru Bentonica officinalis procesul va amplasa gruparea -OH alcoolică în partea opusă grupei -COOH, în timp ce pentru Courbonia virgata gruparea -OH alcoolică va fi amplasată în vecinătatea grupei -COOH. Trebuie remarcat faptul că existența acestor variante structurale ale prolinei constituie o dovadă a faptului că reținerea sa prin codul genetic este o chestiune de evoluție care a trecut prin eliminarea variantelor hidroxilate. Atragem de asemenea atenția asupra faptului că, deși este cunoscut aminoacidul derivat de la nucleul cu două legături duble (și grupare NH), adică minalina, derivatul betainic al acesteia încă nu este cunoscut.

Asupra structurii compusului (XIX) facem precizarea că acesta amintește acidul γ-piridin carboxilic, a carui amidă este cunoscută ca vitamina PP (sau niacină). Un compus la fel de interesant rămâne și compusul (XX) care este un derivat N-metilat al piridinei în care gruparea carboxilică se găsește amplasată într-un mod foarte puțin obișnuit, adică în poziția α. Dacă totuși vom forța o analogie cu partea piridinică a NAD și NADP, va trebui să admitem că gruparea metilică ocupă o poziție pe care în acei compuși o defineam drept una glicozidică. Nu mai puțin interesant este însă și compusul (XXI), betaine, de la al cărui nume, prin extensie, s-a format numele întregii clase de compuși. Acest compus este însă deosebit de important, mai ales datorită faptului că, printr-un proces decarboxilativ, poate conduce la compusul AZOTAT cu cel mai mare grad de metilare (adică o sare de tetrametilamoniu). Prezența hidroxidului de tetrametilamoniu în Courbonia virgata, așa cum deja am arătat, ne face să avansăm presupunerea că formarea acestuia decurge prin stadiul intermediar de betainã, chiar dacă până în prezent aceasta nu a fost comunicată în literatură ca fiind prezentă în Courbonia virgata. De altfel, prezența în acest taxon a stahidrinei, compusul (XVI), ne face să atragem atenția asupra unor particularități structurale, materializate în figura 3 printr-un ax punctat și o elipsă punctată. Este vorba de faptul că dacă va avea loc un proces decarboxilativ (așa cum semnifică elipsa punctată) și se va forma hidroxidul corespunzător de amoniu, acesta va diferi de hidroxidul de tetrametilamoniu prin aceea că două dintre grupările sale metilice vor fi unite (substitutiv) printr-o punte etilenică ($-CH_2-CH_2-$), care este perpendiculară pe linia imaginară care unește cele două grupe metilice. Linia punctată evidențiază tocmai acest fapt. Am făcut aceste considerații deoarece compusul discutat este, în sine destul de particular, fiind format din patru radicali identici (metil) cunoscuți ca având cel mai puternic efect respingător de electroni. În ceea ce privește compușii (XXII) și (XXIII) atrage atenția în mod special faptul că aceștia sunt găsiți în cadrul metabolic al unor biosisteme fungice. O situație cu totul specială o are însă compusul (XXIII) care, datorită structurii sale, poate adopta chiar o structură *di*-amfionică prin migrarea prototropă a atomului de hidrogen al grupei -SH la atomul de N (cel mai sărac în hidrogen) al ciclului imidazolic, astfel încât atomul de S va rămâne încărcat negativ în timp ce întregul ciclu imidazolic se va încărca pozitiv, așa cum am arătat în figura 3. Deosebit de interesantă este situația acestui compus și dintr-un alt punct de vedere și anume acela al reacției grupei SH cu vreun cation *bi*- sau trivalent, fapt ce ar avea drept consecință *di*- sau trimerizarea acestei structuri amfionice. Este mai mult ca sigur că asemenea structuri de sulfură metalică ar avea proprietatea de a fi solubile, poziția din care sunt de așteptat suficiente proprietăți fiziologice interesante. Nu ar fi exclus ca tocmai asemenea proprietăți să constituie rațiunea de a fi a acestei grupe SH în structura acestei compus. Compusul feric, după credința noastră ar putea adopta structura unui triscel [3]. Este însă, de asemenea, posibil ca acest compus prin gruparea sa -SH să poată face obiectul unui proces metilant secundar (procesul metilant primar fiind considerat cel de la nivelul grupei amino) a cărei consecință ar putea fi apariția unei sări de metil sulfoniu, ca în cazul metioninei. Fără a insista mai mult asupra structurii acestui compus, vom observa însă marea abundență a posibilităților de izomerie ceea ce conduce la ideea existenței unui potențial informațional intrinsec de o valoare destul de ridicată. În ceea ce privește compusul (XXV), hipaforina, credem că legătura sa cu sinteza triptaminei este un fapt care deja ține de domeniul evidenței. Asupra structurii compusului (XXIV) am avea de făcut remarca simplă că acesta (dacă vom considera linia punctată din figura 3) ar putea fi considerat un fel de acetil colină inversă, unul din atomii de hidrogen al colinei (unul din cei aflați la atomul de carbon purtător al grupei -OH) fiind

înlocuit de o grupare acetil (cum în felul în care unul din atomii de H ai grupei metil a acidului acetic este înlocuit cu o grupare acetil spre a forma acidului succinic). Dacă în privința compusului (XXIV) această observație încă ar mai necesita un oarecare efort de imaginație, în cazul compusului (XXVI) acidul carboxilic corespunzător nu ar avea de făcut decât să-și trimită protonul la grupa $-CH_2-$ de care este legat după care să se lege prin grupa -COOH la gruparea metilenică mediană. Cu alte cuvinte să se producă o schimbare de orientare a grupei $-CH_2-COOH$. Compusul provine din acidul glutamic, un acid foarte important pentru metabolismul azotului (ca și omologul său inferior, acidul aspartic de altfel) prin eliminarea decarboxilativă a grupei α-carboxilice și păstrarea grupei γ carboxilice. Iată un proces decarboxilativ care exprimă o opțiune a biosistemului. În fine, tot ca pe un fel de opțiune să menționăm și faptul că procesul omolog pentru acidul aspartic nu este până în prezent cunoscut. Deși aceste reflexii ar putea fi calificate drept speculații pur teoretice, la o primă privire, credem că ele nu sunt în realitate absolut lipsite de orice suport. În sprijinul celor de mai sus aducem argumentul fiziologic al proprietăților celor trei compuși în relația lor cu sistemul nervos căruia îi interferă în mecanismul conducerii influxului nervos în calitatea lor de mediatori chimici normali sau patologici. În fine, dar nu în ultimul rând, structura compusului (XXVII), și ea marcată de prezența grupei $-CH_3$ la atomul de azot, este deosebit de interesantă prin aceea că această prezență este deosebit de selectivă.

Este în realitate vorba despre un proces opțional din partea biosistemului care limitează procesul metilant la un singur atom de azot (din cei doi ai heterociclului) astfel încât molecula să poată funcționa ca un adevărat tampon redox prin adoptarea succesivă a structurii chinonice, semichinonice și hidrochinonice. Toate aceste metamorfoze redox ar fi fost excluse prin cel de al doilea proces metilant, care ar fi devenit interdictorul lor. Iată deci un caz în care biosistemul îi refuză grupei $-CH_3$ posibilitatea manifestării rolului să interdictiv (deși este evident că biosistemul are capacitatea de a practica metilarea, odată ce acest lucru a fost făcut).

M. Zamfir

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 11, 1993, p. 1007
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 5, 1993, p. 482
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 6, 1993, p. 571

Documentare

CHIMIE ORGANICĂ

Un nou proces de aplicare cu viteză mare a vopselelor în pulbere pe suprafeţe plane. În general, tehnicile electrostatice de tip corona şi tribo sunt utilizate pentru aplicarea vopselelor în pulbere pe substraturi metalice. Aceste tehnici predomină pentru vopsirea obiectelor tridimensionale. Cu toate acestea există puncte slabe ca eficienţa scăzută a transferului şi vitezei de aplicare, ceea ce necesită reciclarea overspray-ului şi implicarea unei linii cu viteză moderată. Aceste caracteristice pot fi îmbunătăţite pentru a putea fi extinse în alte domenii de aplicaţie a acoperirilor cu pulbere, ca de exemplu, pe materiale nemetalice. În colaborare cu societatea Hubert sin München, Germania, DSM Resins a elaborat o nouă metodă de aplicare a pulberilor pe suporturi plane. Metoda se caracterizează prin viteza mare de aplicare şi posibilitatea de a se obţine filme subţiri. Tehnologia este cunoscută sub numele de Electro Magnetic Brush. În articol sunt prezentate principiile acestei tehnologii şi rezultatele practice obţinute cu aparatura de laborator. Principiile acestei noi tehnologii derivă din cunoscutul proces de reproducere prin fotocopiere cu laser.

BINDA, H.G.P., VILLA, A., SCHULZE-HAGENEST, D. şi HUBER, M., Pitture e Vernici, **74**, nr. 2, 1998, p. 47

C.C.-A.

MATERIALE PLASTICE

Composite de polipropilenă atactică şi aliaj Wood. S-a testat posibilitatea de a se obţine compozite omogene din polipropilenă atactică (APP) şi aliaj Wood. S-a constatat că se pot obţine compozite cu un conţinut de 30-70°C de aliaj într-un omogenizator cu turaţie mare la temperatura de circa 170°C. Totodată, s-au determinat şi proprietăţile de bază ale compozitelor conţinând 65% gr APP şi 35% aliaj Wood.

BUKOWSKI, A. şi TRUSZCZYNSKI., Przemyst Chemiczny, **76**, nr. 6, 1997, p. 271

C.C.-A.

Topul celor zece probleme ale formării prin injecţie. I. Controlul precis şi sigur influenţează semnificativ, pe lângă calitatea materiei prime, funcţionalitatea şi calitatea obiectelor formate prin injecţie. Autorii nu au dorit să facă o analiză ştiinţifică, dar au vrut să accentueze importanţa funcţionalităţii produsului finit obţinut prin procesul de formare prin injecţie, tratat uneori foarte superficial. Este descris într-un limbaj direct, clar, şi concis cauzele cele mai dese care pot duce la rebutare, la formarea prin injecţie şi totodată atrage atenţia la respectarea corelaţiei fizice, prezentând instrucţiunile practice şi modul de rezolvare ale unor probleme, care pot apare în timpul procesului. În prima parte a seriei de articole sunt analizate cauzele care pot genera rebuturi (1) la alimentarea maşinilor de injecţie cu granule şi (2), de asemenea, limita diametrului interior al ştuţului.

POPPE, A.E., LEIDIG, K. şi SCHIRMEN, K., Müanyag és Gumi, **35**, nr. 3, 1998, p. 84

C.C.-A.

ELECTROCHIMIE

Baterii cu litiu reîncărcabile. Piaţa bateriilor cu litiu a cunoscut o expansiune rapidă ca urmare a aplicaţiilor noi solicitate de densităţile mari de energie şi a concentrării energiei. Estimările teoretice simple arată că litiul şi celulele cu ioni de litiu pot acoperi o plajă specifică de energie de 880 şi respectiv de 500 W h kg^{-1}. Cu un electrolit cu conductivitatea peste $3x10^{-4}$ S cm^{-1} şi intensitatea sub 0,01 cm, se poate obţine o putere de densitate de 300 W dm^{-3} fără pierderi de energie. Difuzia în electrozi poroşi sau composite de polimeri este marită de interpenetrarea electrolitului dacă particulele electrodului sunt mici. De la bateriile care utilizează, ca electrozi, oxizii de metale de tranziţie şi electrozi negativi de cărbune se va obţine, în viitor o energie specifică până la 180 W h kg^{-1} incluzând, de asemenea, carcasa şi alte materiale.

QWEN, J.R., Chemical Society Reviews, **26**, nr. 4, 1997, p. 259

C.C.-A.

CHIMIE FARMACEUTICĂ

Determinarea albendazolului ca materie primă şi în tablete prin titrare cu metilat de sodiu în soluţie neapoasă.. Albendazolul, un benzimidazol antihelmintic cu spectru larg, s-a introdus recent pe piaţa medicamentelor. S-a propus o nouă metodă de dozare a albendazolului, în mediu neapos cu metilat de sodiu, cu utilizare DMF ca element. Metoda analitică se poate aplica atât pentru dozare în materia primă cât şi în produsul condiţionat sub formă de tablete. Punctul de echivalenţă se obţine exact cu metoda potenţiometrică prin utilizarea unei a doua derivate. Metoda este simplă şi cu o acurateţe cu o limită de sensivitate de $< 10^{-5}$ M.

DE LAURENTIS, N., MILILLO, M.A. şi BRUNO, S., Rev. Farm. Bioquim. Univ. S. Paulo, **33**, nr. 1, 1997, p. 23

C.C.-A.

COROZIUNE

Proprietăţile critice ale acoperirilor de protecţie care influenţează asupra prevenirii coroziunii conductelor subterane. Obiectivul principal al unui inginer, în proiectarea conductelor, este aceea de a specifica, care sunt sistemele şi materialele ce pot fi folosite pentru punerea în practică a proiectului. Înţelegerea condiţiilor de lucru şi folosirea de materiale specifice în condiţii de mediu constituie o parte esenţială a procesului de inginerie. Unele neconcordanţe în alegerea materialelor, chiar minore, pot afecta reuşita sistemului ingineresc.
Dacă conductele nu reuşesc să satisfacă proiectul stabilit, din cauza folosirii unui material de proastă calitate, se poate considera un insucces ingineresc. Acoperirea protectoare este o parte a sistemului de control al coroziunii conductei. Totodată, aceasta constituie numai o mică parte a conductei şi chiar mai puţin decât ceea ce interesează un inginer. Din acest motiv, cauza unei neatenţii acordate alegerii materialului de protecţie, poate sta la originea unor coroziuni puternice, care duc la ruperea conductei. Cei care sunt implicaţi în producţia de conducte, ca lucru foarte important, trebuie să cunoască foarte bine fenomenele de coroziune, importanţa protejării pentru atenuarea procesului şi caracteristicilor critice ale protecţiei, care influenţează funcţionarea şi întreţinerea conductei.

VARUGHESE, K., JACOB, S.P., Pitture é Vernici, **73**, nr. 15, 1997, p. 13

C.C.-A.

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1998 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344
Cititorii din străinătate se pot abona prin S.C. RODIPET SA. - P.O. BOX 3357,
fax. 0040-1-222.64.07 sau 222.64.39, telex. 11995 - Piaţa Presei Libere nr. 1, sect. 1, Bucureşti România

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

AZUR Company

PRODUCES AND SELLS:

- synthetic resins
  - alkyd
  - melamine
  - indenes
  - carbamide
  - vinyl - acryl
- primers, dyes, enamels and lacquers
  - wood and metal
  - construction
  - furniture finishing: glassy, mat and silky
  - road markings
  - acryl-polyurethane types for cal metallic dyes
- Putties and thinners
- Soaps
- Glass fibre reinforced polyesters
- By cash payment discount will be granted

TIMIȘOARA

1-3, Constructorilor B-v.
1900, Timișoara, Romania
Phone: (004) 056/222139; 208250
Fax: (004) 056/222179
Telex: 71202

Pompe pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, lichide incarcate cu particule si lichide cu vascozitate mare... acum intr-un singur nume... VERDER

VERDER ROMANIA S.R.L. satisface toate cerintele in domeniul pomparii.
Noi va oferim toate beneficiile Grupului European VERDER, cu 35 ani de experienta in pompe si ...mult mai mult. Pompele confectionate in fabricile noastre, insotite de expertiza tehnica, va pot oferi solutia tehnica ideala la toate problemele cu care va confruntati.
Toate acestea intr-o singura companie:

VERDER

VERDER Romania s.r.l.
Soseaua Viilor no. 79
Sector 5, Bucuresti, Romania
Tel.: 40 1-335 45 92
Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien: 0222-8651074-0
B - Temse-Elversele: 052-46 23 55
CZ - Praha: 02-6603 21 17
D - Haan: 02129/9342-0
F - Eragny s/Oise: 01-34 64 31 11

GB - Leeds: 0113-222 02 50
N - Tistedal: 47-69 19 22 77
NL - Vleuten: 030-6779211
PL - Wroclaw: 071-72 61 58

E1446 FF
8 000000 566683

Mai 1998, Vol. 49
Chem. Abs.
RCBUAU 49 (5) -1998
ISSN 0034 - 7752

CHIMINFORM DATA S.A.

REVISTA DE CHIMIE

5 '98

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

mai 1998
vol. 49, pag. 317-387
Chem. Abs.:
RCBUAU 49 (5) 317-387 (1998)
ISSN 0034-7752

5

COLEGIUL DE REDACŢIE :
PETRU FILIP (preşedinte); MIHAI FLORESCU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN; FLORIN T. BADEA; GEORGE BAIULESCU; OLIMPIU BLEJAN; ŞTEFAN DOGARU; PETER GLÜCK; IONEL HAIDUC; SILVIU ISTRĂTESCU; VALERIU V. JINESCU; GHEORGHIŢA JINESCU; DUMITRU MARGHITA; NELIA MIHĂILĂ; IOAN OPRIŞ; MARIUS PECULEA; NICOLAE POPOVICI; IOAN PREJMEREANU; CONSTANTIN ROIBU; WALTER SCHMIDT; SEVER ŞERBAN; FELICIA TURCU; RODICA VÎLCU; IOAN ZGÂIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

V. MARINOIU		O jumătate de secol de la înfiinţarea Universităţii, Petrol şi Gaze din Ploieşti
SILVIA CURTEANU, V. BULACOVSCHI şi N. APOSTOLESCU	321-328	Particularităţile cinetice ale polimerizării în masă a metacrilatului de metil
NICOLETA VÂLCEANU , C. COZMIUC, CARMEN MARAN şi MIHAELA SALA-POGAN	329-335	Fosfazene, polimeri, ciclopolimeri, dendrimeri
V. HULEA, S. OPREA, R. ROPOT şi E. DUMITRIU	336-344	Rolul solvenţilor în reacţiile de oxidare cu apa oxigenată catalizate de zeoliţi cu titan
MIRELA GHEORGHIŞOR	345-348	Studiul condiţiilor de obţinere a compusului ternar Li_3BN_2 din sistemul Li-B-N
FIAMMETTA KORMOS	349-351	Cronopotenţiometrie pe electrod plan de SnO_2
A. PAVEL	352-362	Reabilitarea sistemului tubular colector din aluminiu al cold-box-ului unei instalaţii de piroliză a hidrocarburilor. I. Analiza numerică
Gh. ENE	363-369	Stabilirea parametrilor constructivi funcţionali ai amestecătoarelor cu tambur rotativ cu funcţionare discontinuă
Gh. BEIZADEA şi OANA IOACHIMESCU	370-372	Rolul soluţiilor de cromat şi molibdat în pasivarea aluminiului în medii saline
M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU, VIRGINIA DĂSCĂLESCU, ECATERINA VASILESCU, PAULA DROB şi MARIA ANGHEL	373-378	Comportarea unor oţeluri inoxidabile şi aliaje în soluţiile corosive folosite în procesul de extragere a Pb, Cu şi Zn din concentrate polimetalice
M. ZAMFIR	379-385	Bitechnologie Procese metilante. XI

Anunţuri 335, 369, 378, 385 ♦ Documentare 386 ♦ Recenzie 351

CONTENTS

V. MARINOIU
Half century from the foundation of the "Petrol și Gaze" University in Ploiești

SILVIA CURTEANU, V. BULACOVSCHI, N. APOSTOLESCU
Kinetic features of methyl methacrylate mass polymerization 321

NICOLETA VÂLCEANU , C. COZMIUC, CARMEN MARAN , MIHAELA SALA-POGAN
Phosphazenes, polymers, cyclopolymers, dendrimers 329

V. HULEA, SPIRIDON OPREA, R. ROPOT, E. DUMITRIU
Solvents role in the hydrogen peroxide oxidation reactions catalyzed on titanium zeolites 336

MIRELA GHEORGHIȘOR
Study on the preparation conditions of Li_3BN_2 ternary compound in the Li-B-N 345

FIAMMETTA KORMOS
Chronopotentiometry on SnO_2 plat electrode 349

A. PAVEL
Rehabilitation of the aluminium collecting hollow system in the cold-box of a hydrocarbon pyrolysis plant 352

Gh. ENE
Assessment of the functional constructional parameters of the batch rotary drum mixers 363

Gh. BEIZADEA, OANA IOACHIMESCU
Role of chromate and molybdate solutions in salt media aluminium passivation 370

M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU, VIRGINIA DĂSCĂLESCU, ECATERINA VASILESCU, PAULA DROB, MARIA ANGHEL
Behaviour of certain stainless steels and alloys in corrosive solutions used in Pb, Cu and Zn extracting process from polymetallic concentrates 373

M. ZAMFIR
Biotehnologie. Methylating Processes. XI. 379

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

V. MARINOIU
50 années de la fondation de l'Université "Petrol și Gaze" de Ploiești

SILVIA CURTEANU, V. BULACOVSCHI, N. APOSTOLESCU
Les particularitées cinétiques de la polymérisation en masse du métacrylate de méthyl 321

NICOLETA VÂLCEANU , C. COZMIUC, CARMEN MARAN , MIHAELA SALA-POGAN
Des phosphasènes polymères, cyclopolymères, dendrymères 329

V. HULEA, SPIRIDON OPREA, R. ROPOT, E. DUMITRIU
La rôle des solvants dans les réactions d'oxydation avec du peroxyde d'hydrogène catalysées par des zéolites de titan 336

MIRELA GHEORGHIȘOR
L'étude des conditions d'obtention du composé ternaire Li_3BN_2 du système Li-B-N 345

FIAMMETTA KORMOS
Chronopotentiomètrie sur l'électrode plan de SnO_2 349

A. PAVEL
La réabilitation du système toubulaire collecteur d'aluminium du cold-box d'une installation de pyrolyse des hydrocarbures. L'analyse numèrique 352

Gh. ENE
La détermination des paramètres constructifs fonctionnels des malaxeurs à tambours rotatifs avec functionnement discontinu 363

Gh. BEIZADEA, OANA IOACHIMESCU
La rôle des solutions de chromate et molibdate dans la passivation d'aluminium dans des milieux salins 370

M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU, VIRGINIA DĂSCĂLESCU, ECATERINA VASILESCU, PAULA DROB, MARIA ANGHEL
Le comportement des aciers inoxydables et des alliages dans les solutions corrosives utilisées dans le procesus d'extraction du Pb, Cu et Zn des concentrés polymètallique 373

M. ZAMFIR
Biotechnologie. Des processus méthylantes. XI. 379

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

V. MARINOIU
Halbes Jahrhundertseit der Gründung der Universität "Petroleum und Gase" zu Ploieşti

SILVIA CURTEANU, V. BULACOVSCHI, N. APOSTOLESCU
Kinetische Besonderlichkeiten der Massenpolymerisation von Methylmethakrylat 321

NICOLETA VÂLCEANU , C. COZMIUC, CARMEN MARAN , MIHAELA SALA-POGAN
Phosphasenen, Polymere, Zyklopolymere, Dendrimere 329

V. HULEA, SPIRIDON OPREA, R. ROPOT, E. DUMITRIU
Rolle der Lösungsmittel bei den an Titanzeolithen katalysierten Oxydationsreaktionen mit Wasserstoffperoxyd 336

MIRELA GHEORGHIŞOR
Studie zu den Gewinnungsmöglichkeiten der ternären Verbindung Li_3BN_2 des Systems Li-B-N 345

FIAMMETTA KORMOS
Chronopotentiometrie an ebener Elektrode von SnO_2 349

A. PAVEL
Rehabilitierung des sammelnden Aluminium-Rohrsystems von cold-box einer Pyrolysenanlage von Kohlenwasserstoffen 352

Gh. ENE
Festlegung der funktionellen konstruktiven Parameter von aussetzend funktionierenden Drehtrommelmischern 363

Gh. BEIZADEA, OANA IOACHIMESCU
Rolle der Chromat - und Molybdatläsungen bei der passivierung von Aluminium in Salzmedien 370

M.V. POPA, VICTORIA COJOCARU, VIRGINIA DĂSCĂLESCU, ECATERINA VASILESCU, PAULA DROB, MARIA ANGHEL
Verhalten von rastbeständigen Stählen und Legierungen in Korrosionslösungen, die im Gewinnungsprozess von Pb, Cu und Zn aus polymetalischen Konzentraten zum Einsatz kommen 373

M. ZAMFIR
Biotehnologie. Methylierende Prozesse. XI. 379

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

RĂŞINI SINTETICE - LACURI - VOPSELE - CHITURI
ÎNTĂRITORI - CERNELURI POLIGRAFICE - DILUANŢI
POLICOLOR
Universul Culorilor
Vă oferă
RĂSINI SINTETICE:
- ALCHIDICE
- POLIESTERICE
- ACRILICE
- EPOXIDICE
PRODUSE DE ACOPERIRE PENTRU :
- INDUSTRIA LEMNULUI
- INDUSTRIA NAVALĂ
- INDUSTRIA CHIMICĂ
- CONSTRUCŢII CIVILE ŞI INDUSTRIALE
- ELECTROTEHNICĂ ŞI APARATURĂ ELECTROCASNICĂ
- AMBALAJE METALICE
- REPARAŢII AUTO
- INDUSTRIA DE AUTOVEHICULE
- REPARAŢII CASNICE
CERNELURI POLIGRAFICE:
- PENTRU TOATĂ GAMA DE SUPORTURI
- PENTRU TOATE PRODUSELE SI UTILAJELE DE IMPRIMARE
CONSULTANŢĂ TEHNICĂ GRATUITĂ
DETALII SUPLIMENTARE LA :
TEL : (01) 6305730 SAU
TEL : (01) 6305730/ 1193; 1396; 1397
S.C.POLICOLOR S.A. - ROMÂNIA - BUCURESTI - SECTOR 3
BD. THEODOR PALLADY NR.51 - TELEFON : 01- 6305730 ; FAX : 01- 3212272 / 3248328
CERTIFICAT SRAC NR. 25/1997 PENTRU SISTEM ASIGURAREA CALITĂŢII
CONFORM SR-EN-ISO 9001: 1995

I

O JUMĂTATE DE SECOL DE LA ÎNFIINȚAREA UNIVERSITĂȚII "PETROL ȘI GAZE" DIN PLOIEȘTI

Prof. dr. ing. VASILE MARINOIU

În acest an, 1998, Universitatea "Petrol și Gaze", clădită pe bazele solide ale Institutului de Petrol și Gaze, sărbătorește o jumătate de secol de existență.

Dacă o jumătate de secol reprezintă mult sau puțin pentru viața unei instituții universitare este dificil de apreciat.

De la începuturile sale în toamna anului 1948, când au fost parcurse dificultățile specifice acelor momente, până la etapa de astăzi, Institutul s-a dezvoltat continuu și a acumulat o bogată experiență universitară.

După o relevantă etapă bucureșteană, Institutul de Petrol și Gaze s-a așezat temeinic în Ploiești, orașul - leagăn al industriei petroliere românești, el însuși sărbătorit de curând pentru cei 400 ani de atestare documentară.

SCURT ISTORIC

Pentru istoria modernă a României industria petrolului a constituit o ramură economică de referință.

În urmă cu 141 de ani, în anul 1857, țara noastră debuta spectaculos pe arena internațională cu trei premiere mondiale petroliere:

- era prima țară din lume cu o producție de țiței de 275 tone înregistrată oficial în statisticile internaționale;
- la Ploiești intra în funcțiune prima rafinărie de petrol din lume;
- București devenea primul oraș din lume iluminat public cu petrol lampant.

Dacă până în anul 1857 preocupările pentru domeniul petrolului au fost nesistematice, fiind datorate unor cerințe primare, după această dată asistăm la o evoluție susținută a tuturor activităților asociate punerii în valoare a acestei bogății, cunoscute, nu întâmplător, sub numele "aurul negru".

Istoria activității petroliere în România cuprinde date și evenimente care atestă eforturile permanente depuse pentru evidențierea zăcămintelor de hidrocarburi, forarea sondelor, extragerea țițeiului și gazelor, prelucrarea petrolului, crearea industriei de utilaj petrolier și, nu în ultimul rând, formarea specialiștilor pentru această ramură industrială.

Înființarea Institutului de Petrol și Gaze a fost statuată prin decretul nr. 175/1948 pentru reforma Învățământului și Decizia Ministerului Învățământului nr. 263327/25.10.1948. Prin aceste documente au fost prevăzute pentru Institut două facultăți:

- Facultatea de Foraj-Producție;
- Facultatea de Prelucrarea Țițeiului;

ambele cu durata studiilor de 4 ani.

Institutul de Petrol și Gaze a fost nominalizat printre unitățile de învățământ superior care au primit dreptul de a organiza cursuri de doctorat cu durată de 3 ani.

În al doilea an universitar, 1949/1950, Institutul a fost mărit cu o secție pentru pregătirea inginerilor economiști, iar în anul universitar 1950/1951 au fost înființate Facultatea de Geologie și secția de Inginerie Mecanică.

În anul universitar 1951/1952 secția de inigineri economiști și secția de ingineri mecanici au fost transformate în facultăți, astfel încât începând cu acel an universitar Institutul de Petrol și Gaze avea următoarele facultăți:

- Facultatea de Geologie şi Exploatarea Zăcămintelor de Ţiţei şi Gaze;
- Facultatea de Exploatarea Zăcămintelor de Ţiţei şi Gaze;
- Facultatea de Tehnologia Ţiţeiului şi Gazelor;
- Facultatea de Maşini şi Utilaje pentru Industria de Ţiţei;
- Facultatea de Economie şi Organizarea Industriei de Ţiţei şi Gaze.

Durata studiilor la aceste facultăţi a fost de 5 ani, în care au fost incluse, de asemenea, atât proiectul de diplomă, cât şi practicile de producţie.

Selecţionarea în anul 1948 a primului nucleu de cadre didactice ale Institutului s-a făcut atât dintre profesorii institutelor de învăţământ superior din Bucureşti, Iaşi şi Cluj, cât şi din rândul celor mai buni specialişti din industrie. Printre aceştia s-au numărat mari profesori cum au fost: Ion Agârbiceanu-Membru Corespondent al Academiei, Eugen Bădărău-Academician, Grigore Iachim-Membru Corespondent al Academiei, Ion Minoiu, Gheorghe Constantinescu, Rudolf Woinaroski, Constantin Drâmbă-Academician, Eugen Toporăscu, Gheorghe Murgeanu-Academician, Nicolae Racliş-Academician, Viorel Robu, Valeriu Vântu, Constantin Creangă ş.a. care au creat un climat de înaltă ţinută ştiinţifică şi didactică.

Baza materială a reprezentat de la început o problemă determinantă pentru evoluţia Institutului. În afara spaţiului de şcolarizare s-a pus foarte acut problema bazei materiale experimentale şi a documentaţiei ştiinţifice.

Acestea au fost principalele aspecte marcante pentru momentul înfiinţării Institutului şi pentru primii şapte ani de activitate ai acestuia.

În anul 1955, deci la şapte ani de la înfiinţarea sa, Institutul de Petrol şi Gaze devenise o instituţie de învăţământ superior cu un prestigiu format şi recunoscut, căutat atât de absolvenţi ai liceelor din ţară cât şi de tinerii ţărilor care aveau relaţii de colaborare cu România.

În cei 50 de ani de existenţă, instituţia noastră a fost slujită de personalităţi marcante, Profesorilor remarcabili li s-au adăugat în timp noi valori cum au fost cele ale profesorilor: Mihai Bogdan, Alexandru Codarcea-Academician, Ion Gavat-Membru Corespondent al Academiei, Veaceslav Harnaj, Nicolae Petrulian-Academician, Ion Precup, Gheorghe Suciu-Membru Corespondent al Academiei, Mihai Zapan, Dumitru Săndulescu, Nicolae Cristea, Teodorescu Ştefan, Liviu Constantinescu-Academician, Saba Ştefănescu-Academician şi mulţi alţii.

Alături de aceste personalităţi, întregul corp de profesori ai Institutului a militat pentru perfecţionarea continuă a procesului de învăţământ, atât în privinţa componentei didactice, cât şi a celei de cercetare ştiinţifică.

TRANSFORMAREA INSTITUTULUI ÎN UNIVERSITATE

În anul universitar 1989/1990, anul Revoluţiei, Institutul avea în anii I ai celor trei facultăţi tradiţionale 610 studenţi.

Analiza atentă a ansamblului activităţii Institutului de Petrol şi Gaze, efectuată după anul 1989, a condus la concluzia oportunităţii lărgirii profilului Institutului, inclusiv transformarea acestuia în universitate. De la alinierea titulaturii la nivel european, transformările la care a fost supus Institutul de Petrol şi Gaze au fost de conţinut. Aceste transformări au fost demarate la iniţiativa unui colectiv de profesori ai Institutului şi cu sprijinul nemijlocit al autorităţilor prahovene şi de stat. De altfel, în perioada anilor 1991-1993 marea majoritate a institutelor de învăţământ superior din România au preluat numele de universitate.

Pe baza acestor argumente conducerea Institutului de Petrol şi Gaze, prin adresa nr. 1426/ 18.06.1992, a solicitat aprobarea Ministerului Învăţământului şi Ştiinţei de schimbare a numelui Institutului de Petrol şi Gaze cu cel de Universitatea din Ploieşti. Prin ordinul Ministerului Învăţământului şi Ştiinţei nr. 5590/06.07.1992 am fost înştiinţaţi că noua denumire a Institutului a fost aprobată începând cu anul 1992/1993 şi transformată în Universitatea din Ploieşti.

III

Profesorilor Universității ploieștene le-a fost clar de la început că, în pofida dificultăților multiple implicate de transformarea Institutului de Petrol și Gaze în Universitate, acest proces prezintă un interes major pentru prezent, dar mai ales pentru viitor.

Economia prahoveană întrunește, sub multiple aspecte, condițiile care să îi permită susținerea și integrarea în mod corespunzător a unei universități puternice.

În această parte a țării ființează licee renumite, o parte însemnată a absolvenților buni și foarte buni ai acestora putând să-și continuie studiile superioare la Universitatea ploieșteană.

Pe lângă industria sa dezvoltată, ținuturile proahovene au dreptul la mai multă cultură; în acest sens prezența unei universități nu poate fi decât benefică.

Cele afirmate nu dovedesc că se militează pentru o Universitate locală, din contră, prin valoarea ei științifică și a întregului proces de învățământ, desfășurat, prin tradițiile învățământului de petrol, instituția noastră are și va trebui să aibă în continuare valențe naționale și internaționale.

Universitatea din Ploiești a funcționat sub acest nume până în anul 1994.

Prin adresa nr. 9874/09.10.1994 a Ministerului Învățământului Institutul a fost înștiințat că, în conformitate cu prevederile Hotărârii Guvernului României nr. 458/1994, începând cu anul universitar 1994/1995, denumirea instituției este Universitatea "Petrol și Gaze" din Ploiești în loc de Universitatea din Ploiești.

STADIUL DEZVOLTĂRII ACTUALE A UNIVERSITĂȚII

Transformarea Institutului de Petrol și Gaze în Universitate a implicat, în primul rând, crearea de noi profiluri și specializări în cadrul celor trei facultăți tradiționale cum sunt: Automatică și Informatică Industrială, Electronică, Inginerie Economică, Ingineria Protecției Mediului etc. și a unei noi facultăți, Facultatea de Litere și Științe, care la rândul ei, cuprinde profilul Filologie cu două specializări, profilul Chimie cu specializarea Chimie-Fizică, profilul Matematică cu specializarea Matematică și Informatică, profilul Economic cu specializările Contabilitate și Informatică de Gestiune, Merceologie, Turism și Servicii și Managementul Firmei, precum și profilul Științe Administrative cu specializarea Administrație Publică.

Baza materială și corpul de cadre didactice evidențiază o universitate tânără, dar puternică, capabilă să pregătească specialiști atât în domenii de activitate devenite clasice, cât și în domenii noi, determinante pentru progresul societății omenești în ansamblul său.

COLABORĂRI INTERNAȚIONALE

De la începuturile sale Institutul de Petrol și Gaze a promovat o politică de deschidere spre exterior, de colaborare cu instituții de învățământ superior similare. În perioada inițială aceste colaborări au fost efectuate cu Institutul de Petrol Gubkin din Moscova, Institutul de Petrol din Baku, Institutul de Chimie din Praga și Institutul de Petrol din Tirana.

După revoluția din 1989 a avut loc deschiderea efectivă a comunicațiilor Institutului cu lumea universitară exterioară. În prezent Universitatea ploieșteană are relații de colaborare în domeniul învățământului superior și al cercetării științifice cu universități din peste 15 țări europene, americane și asiatice: S.U.A., Canada, Germania, Franța, Anglia, China, Olanda, Belgia, Italia, Siria, Spania ș.a.

Numărul convențiilor și înțelegerilor de cooperare cu universități din afara țării se ridică în prezent la 18. Aceste convenții și înțelegeri de colaborare prevăd schimburi de cadre didactice și studenți, rezolvarea în comun a unor teme de cercetare, conducere în cotutelă de doctorate, schimburi de informații privind perfecționarea planurilor de învățământ etc.

De asemenea, este îmbucurătoare constatarea că un număr în creştere de cadre didactice participă la manifestări ştiinţifice internaţionale, costurile necesare fiind suportate de Universitate şi de sponsori.

REZULTATE

Activitatea de o jumătate de secol a Universităţii ploieştene s-a concretizat prin numărul mare de absolvenţi ai acesteia şi prin cercetările ştiinţifice întreprinse şi implementate în bună parte în industrie.

Dintre absolvenţii Institutului de Petrol şi Gaze au fost selectaţi şi formaţi cercetătorii şi proiectanţii care au pus bazele şi au dezvoltat industria petrolieră şi petrochimică românească. Sunt cunoscute şi recunoscute în acest sens rezultatele obţinute de aceştia în cadrul Institutului de Cercetări şi Proiectări Tehnologice Câmpina (ICPT), Petrostar S.A. Ploieşti, Centrul de Cercetări şi Proiectări pentru Explorări Geologice Bucureşti, Intitutul de Proiectări şi Cercetări a Utilajului Petrolier Ploieşti (IPCUP), Institutul de Proiectări Instalaţii Petroliere (IPIP), Institutul Naţional de Cercetări în Rafinării şi Petrochimie (INCERP) ş.a.

Întregul corp ingineresc al schelelor petroliere şi de gaze, al rafinăriilor şi petrochimiei, al conducerii acestora, este alcătuit în marea sa majoritate din absolvenţii Institutului de Petrol şi Gaze. Pe bună dreptate s-a remarcat, o adevărată şcoală şi familie a petroliştilor români, cunoscuţi şi recunoscuţi atât în ţară cât şi şi în afara acesteia.

Activitatea ştiinţifică desfăşurată de catedre constituie, de asemenea, un rezultat de seamă al Institutului de Petrol şi Gaze, respectiv al Universităţii "Petrol şi Gaze".

GÂNDURI DE VIITOR

În pragul celor 50 ani de existenţă încercăm să descifrăm cerinţele şi oportunităţile dezvoltării viitoare a Universităţii "Petrol şi Gaze".

Una dintre cerinţele cu un impact aparte asupra Universităţii "Petrol şi Gaze" este circumscrisă formării cadrelor didactice pentru noile specializări şi în special pentru Facultatea de Litere şi Ştiinţe. Ţinând seama de complexitatea formării universitarilor şi de durata relativ mare a acestui proces, ne dăm seama că numai aplicarea unei strategii bine gândite şi urmărită cu tenacitate poate conduce la rezultate concludente.

Dezvoltarea bazei materiale, în special dotarea laboratoarelor didactice şi de cercetare la nivelul standardelor occidentale, reprezintă o altă cerinţă care ar trebui să figureze permanent printre primele probleme majore ale Universităţii.

Având în vedere efortul financiar deosebit de mare pe care îl implică dezvoltarea acestei probleme şi resursele financiare reduse de care dispune învăţământul superior românesc, ne este clar că această chestiune trebuie gândită pe termen mediu şi lung, urmărită cu luciditate pentru găsirea resurselor necesare.

Includerea în mai mare măsură a Universităţii "Petrol şi Gaze" în circuitul economic-industrial, participarea conştientă şi tenace la competiţia granturilor şi proiectelor naţionale şi europene ale majorităţii cadrelor didactice, pot constitui modalităţi şi căi de îmbunătăţire ale dotării tehnice a laboratoarelor.

Considerăm că întregul corp didactic al Universităţii "Petrol şi Gaze", pe baza unei strategii temeinic elaborate şi urmărită cu tenacitate, are datoria morală si profesională de readucere în actualitate a tradiţiilor remarcabile de cercetare ştiinţifică cunoscute de Institutul de Petrol şi Gaze de-a lungul existenţei sale.

◆

SILVIA CURTEANU
VICTOR BULACOVSCHI
NICOLAE APOSTOLESCU

Particularitățile cinetice ale polimerizării în masă a metacrilatului de metil

C.Z.: 66.095.26

The present paper contains some simulations on a kinetic model of methylmethacrylate (MMA) free, radical polymerization. The model includes: initiation by decomposition of an initiator (particulary AIBN), propagation, chain transfer to monomer, and termination by disproportionation and recombination. Comparing the simulation results with experimental data for monomer conversion and average molecular weights, makes the model validation. The model takes into account the gel effect as well as the glass effect, by including additional equations that describe the dependence of the propagation and termination rate constants on reaction time. The initiation stage and the gel effect, whose critical concentration are calculated by a method based on an a dimensionaless time, are described as kinetic particularities.

În sisteme de polimerizare concentrate (soluție de masă), cinetica clasică de reacție nu se aplică pe întreg domeniul de conversie fiind valabilă numai la conversii joase. În multe cazuri, la un anumit grad de transformare a monomerului, se constată o autoaccelerare a vitezei de polimerizare, asociată cu o creștere a gradului de polimerizare, chiar în condiții izoterme. Acest efect, cunoscut sub numele de efect Trommsdorf sau efect de gel este cauzat de reducerea severă a mobilității catenelor în creștere, în mediu puternic vâscos. Creșterea importantă a viscozității mediului pe măsura avansării polimerizării datorită acumulării polimerului, accentuarea dificultăților de difuzie a centrelor active și a moleculelor monomerului determină modificarea constantelor cinetice ale polimerizării. Cea mai sensibilă la variația viscozității mediului este constanta vitezei de terminare care este controlată de difuzie pe tot domeniul de conversie.

În stadiile mai avansate ale reacției, temperatura de vitrifiere a masei de reacție depășește temperatura de polimerizare și amestecul de reacție devine de natură sticloasă. Astfel, constanta vitezei de propagare devine, de asemenea, controlată de difuzie. Drept consecință, reacția se oprește brusc înainte de transformarea completă a monomerului. Acest efect este numit efect de vitrifiere. În plus, efectelor de gel și vitrifiere li se adaugă efectul de colivie care constă în scăderea eficacității inițiatorului odată cu mărirea conversiei.

În câteva polimerizări importante printre care și polimerizarea metacrilatului de metil, reacțiile de inițiere, propagare și terminare devin controlate de difuzie când vâscozitatea masei de reacție crește.

Modelul polimerizării MMA

Pentru obținerea modelului matematic al procesului de polimerizare radicalică a metacrilatului de metil în prezența unui inițiator se utilizează următoarea schemă cinetică:

Ing. SILVIA CURTEANU, prof. dr. ing. VICTOR BULACOVSCHI, ing. NICOLAE APOSTOLESCU, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială

Iniţiere $I \xrightarrow{k_d} 2R^*$ (1)

$R^* + M \xrightarrow{k_i = k_p} P_1$ (2)

Propagare $P_n + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}$ (3)

Transfer de lanţ la monomer $P_n + M \xrightarrow{k_{tm}} D_n + P_1$ (4)

Terminare prin disproporţionare $P_n + P_m \xrightarrow{k_{td}} D_n + D_m$ (5)

Terminare prin combinare $P_n + P_m \xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m}$ (6)

în care:

I este iniţiator;

R* - radical iniţial;

M - monomer,

P_n - macroradical ce conţine n unităţi de monomer;

D_n - polimer inactiv de lungime n.

Pe baza schemei cinetice (1)-(6) se scriu ecuaţiile de conservare pentru conversia monomerului x_m, a iniţiatorului x_I şi pentru momentele macroradicalilor, λ_k, şi ale polimerului inactiv, μ_k, (k=0, 1, 2), ce vor da distribuţia lungimilor lanţurilor macromoleculare. De asemenea, se consideră că monomerul nu se consumă în procesul de iniţiere şi se admite atingerea stării staţionare.

Se obţine următorul model [1]:

$$\frac{dx_I}{dt} = k_d \cdot (1 - x_I) \tag{7}$$

$$\frac{dx_m}{dt} = (1 - x_m) \cdot (k_p + k_{tm}) \cdot \lambda_0 \tag{8}$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot I_0 \cdot (1 - x_I) - (k_{td} + k_{tc}) \cdot \lambda_0^2 - \lambda_0^2 \cdot \varepsilon \cdot \frac{1 - x_m}{1 + \varepsilon \cdot x_m} \cdot (k_p + k_{tm}) \tag{9}$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot I_0 \cdot (1 - x_I) + k_p \cdot M_0 \cdot (1 - x_m) \cdot \lambda_0 - k_{tm} \cdot M_0 \cdot (1 - x_m) \cdot (\lambda_1 - \lambda_0) - \\ - (k_{td} + k_{tc}) \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_1 - \varepsilon \cdot \frac{1 - x_m}{1 + \varepsilon \cdot x_m} \cdot (k_p + k_{tm}) \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_1 \tag{10}$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot I_0 \cdot (1 - x_I) + k_p \cdot M_0 \cdot (1 - x_m) \cdot (\lambda_0 + 2\lambda_1) - k_{tm} \cdot M_0 \cdot (1 - x_m) \cdot \\ \cdot (\lambda_2 - \lambda_0) - (k_{td} + k_{tc}) \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_2 - \varepsilon \cdot \frac{1 - x_m}{1 + \varepsilon \cdot x_m} \cdot (k_p + k_{tm}) \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_2 \tag{11}$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{tm} \cdot M_0 \cdot (1 - x_m) \cdot \lambda_0 + \left(k_{td} + \frac{1}{2} k_{tc}\right) \cdot \lambda_0^2 - \varepsilon \cdot \frac{1 - x_m}{1 + \varepsilon \cdot x_m} \cdot (k_p + k_{tm}) \cdot \lambda_0 \cdot \mu_0 \tag{12}$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{tm} \cdot M_0 \cdot (1 - x_m) \cdot \lambda_1 + (k_{td} + k_{tc}) \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_1 - \varepsilon \cdot \frac{1 - x_m}{1 + \varepsilon \cdot x_m} \cdot (k_p + k_{tm}) \cdot \lambda_0 \cdot \mu_1 \tag{13}$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tm} \cdot M_0 \cdot (1 - x_m) \cdot \lambda_2 + (k_{td} + k_{tc}) \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_2 + k_{tc} \cdot \lambda_1^2 - \\ - \varepsilon \cdot \frac{1 - x_m}{1 + \varepsilon \cdot x_m} \cdot (k_p + k_{tm}) \cdot \lambda_0 \cdot \mu_2 \tag{14}$$

Pentru includerea efectelor de gel şi vitrifiere în modelul cinetic se va folosi modelul propus de Chiu [2] a cărui popularitate este datorată rezultatelor bune obţinute în urma comparării cu datele experimentale, continuităţii sale, precum şi faptului că este bine argumentat de o teorie moleculară. Modificarea eficacităţii iniţiatorului nu este luată în considerare.

Se adaugă modelului (7)-(14) relaţii ce reflectă variaţia constantelor de viteză k_p şi k_t în timp, datorată efectelor de gel şi vitrifiere.

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t_o}} + \theta_t \cdot \frac{\lambda_o}{exp\left(\frac{2,303 \cdot \varphi_m}{A + B \cdot \varphi_m}\right)} \tag{15}$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p_o}} + \theta_p \cdot \frac{\lambda_o}{exp\left(\frac{2,303 \cdot \varphi_m}{A + B \cdot \varphi_m}\right)} \tag{16}$$

$$\varphi_m = \frac{1 - x_m}{1 + \varepsilon \cdot x_m} \tag{17}$$

$$\theta_t = \frac{\theta_t^o}{I_o} exp\left(\frac{E_{\theta t}}{RT}\right) \tag{18}$$

$$\theta_p = \frac{\theta_p^o}{I_o} exp\left(\frac{E_{\theta p}}{RT}\right) \tag{19}$$

$$A = C_1 - C_2 \cdot (T - T_{gp})^2 \tag{20}$$

Din punct de vedere cinetic, doi factori trebuie luați în mod deosebit în considerare la polimerizarea omogenă în masă: inițierea procesului și efectul de gel.

Rezultatele simulării pe model. Inițierea procesului

Folosind un program pentru rezolvarea ecuațiilor de tip Stiff se execută mai multe simulări, în diverse condiții de temperatură și concentrații inițiale ale monomerului și inițiatorului. Simularea s-a realizat pe intervalul de timp 0-350 min, cu pas variabil calculat în cadrul algoritmului de rezolvare a sistemului de ecuații diferențiale. Valorile numerice folosite în simulare și relațiile de calcul pentru constantele de viteză sunt date în tabelul 1 [1].

Tabelul 1
PARAMETRI UTILIZAȚI PENTRU PMMA

$k_d^0 = 1.053 \cdot 10^{15}\ s^{-1}$ (AIBN)	$E_d = 1.2845 \cdot 10^5$ J/mol	f = 0.58 (AIBN)
$k_{p0}^0 = 4.917 \cdot 10^2\ m^3/(mol\ s)$	$E_p = 1.822 \cdot 10^4$ J/mol	B = 0.03
$k_{t0}^0 = 9.8 \cdot 10^4\ m^3/(mol\ s)$	$E_t = 2.937 \cdot 10^3$ J/mol	$C_1 = 0.15998$
$k_{tm0}^0 = 4.661 \cdot 10^6\ m^3/(mol\ s)$	$E_{\theta p} = 1.02451 \cdot 10^5$ J/mol	$C_2 = 7.812 \cdot 10^{-6}\ K^{-2}$
$k_\gamma^0 = 3.956 \cdot 10^{-4}$	$E_{\theta t} = 1.48924 \cdot 10^5$ J/mol	$T_{gp} = 387$ K
	$E_{tm} = 7.428 \cdot 10^4$ J/mol	$\theta_p^0 = 3.99822 \cdot 10^{-12}$ s
	$E_\gamma = 1.713 \cdot 10^4$ J/mol	$\theta_t^0 = 2.8883 \cdot 10^{-18}$ (mol s)/m^3
$\varepsilon = -(0.1946 + 0.916 \cdot 10^{-3} \cdot T)$ (^{0}C)	$k_{tm0} = k_{tm0}^0 \exp(-E_{tm} / (RT))$	$GP_n = \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0}$
$k_d = k_{d0} \cdot \exp(-E_d/(RT))$	$k_{tm} = k_{tm0} \frac{k_p}{k_{p0}}$	$GP_w = \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1}$
$k_{t0} = k_{t0}^0 \cdot \exp(-E_t/(RT))$	$k_{tc} = k_{td} \cdot k_\gamma \exp(E_\gamma / (RT))$	$Q = \frac{GP_w}{GP_n}$
$k_{p0} = k_{p0}^0 \cdot \exp(-E_p/(RT))$	$k_t = k_{tc} + k_{td}$	

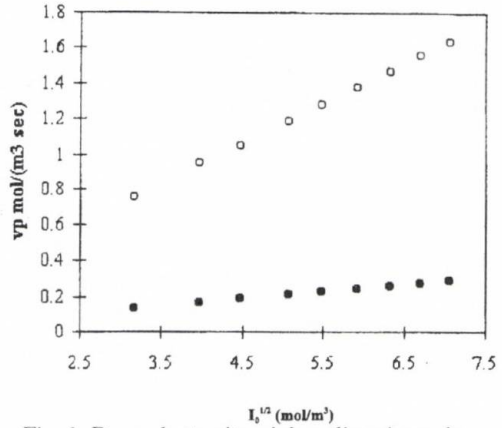


Fig. 1. Dependența vitezei de polimerizare de concentrația inițiatorului la 50°C (●) și 70°C (O)

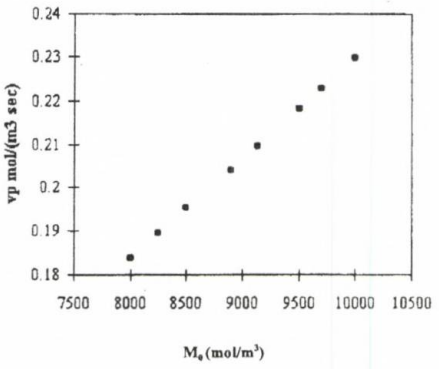


Fig. 2. Dependența vitezei de polimerizare a MMA de concentrația monomerului la 50°C și I_o = 25,8 mol/m^3

Se calculează viteza de polimerizare cu relația cunoscută ca legea rădăcinii pătrate, aplicată polimerizării amorsate cu ajutorul inițiatorilor.

$$v_p = k_p \cdot M \cdot \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot I}{k_t}\right)^{1/2} \tag{21}$$

Viteza de polimerizare este direct proporțională cu $I^{1/2}$ și cu M [3]. Această proporționalitate se verifică pe un domeniu larg de concentrații, respectiv pentru I_o=10÷50 mol/m^3 și M_o = 8000÷10000 mol/m^3 (fig. 1, 2).

Relația gradului de polimerizare:

$$GP_n = \frac{k_p M}{(2fk_d k_t I)^{1/2}} \tag{22}$$

reflectă dependența inversă de rădăcină pătrată a inițiatorului (fig. 3) și proporționalitatea directă de concentrația monomerului (fig. 4).

Reprezentarea grafică $\log(v_p)_o$ - (I_o) conduce la o dreaptă (fig. 5) din a cărei tăietură la origine se poate obține constanta globală (efectivă) a vitezei de polimerizare.

Efectul de gel

Figura 6 reprezintă variația conversiei monomerului în timp la diferite temperaturi. Pe diagramă sunt reprezentate, de asemenea, punctele experimentale corespunzătoare acelorași condiții de temperatură și concentrație de inițiator, aparținând lui Hamielec [4] și Ito [5].

Creșterea bruscă de conversie, ce se înregistrează la un anumit grad de transformare al monomerului (20-40% în funcție de temperatură), se datorează faptului că reacția devine controlată de difuzie. Descreșterea constantei vitezei de terminare determină creșterea accentuată a vitezei datorită creșterii conținutului de radicali din sistem.

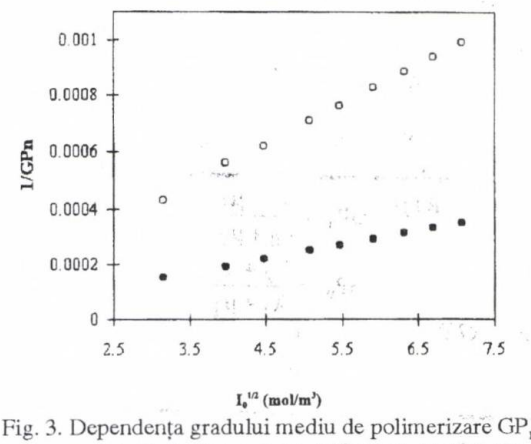


Fig. 3. Dependența gradului mediu de polimerizare GP_n de concentrația inițiatorului la 50°C (●) și 70°C (O)

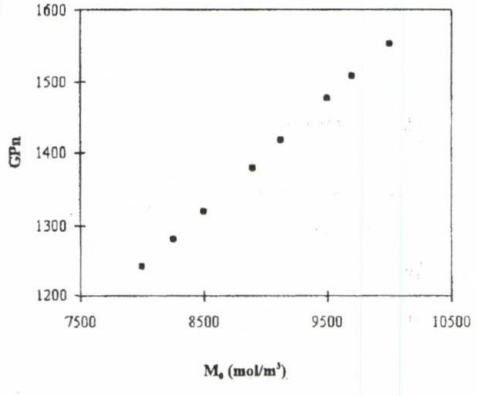


Fig. 4. Dependența GP_n-M_o la 70°C și I_o=25,8 mol/m^3

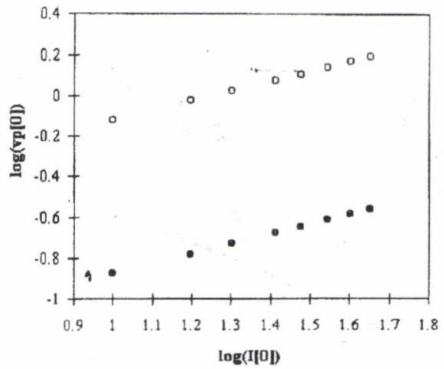


Fig. 5. Dependența $\log(vp)_o$-$\log(I_o)$ la 50°C (●) și 70°C (O)

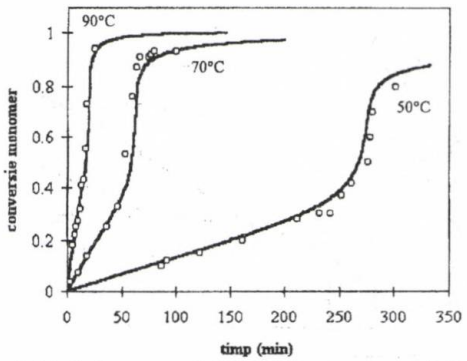


Fig. 6. Variația conversiei la diferite temperaturi (linie continuă-rezultate din model; O-puncte experimentale)

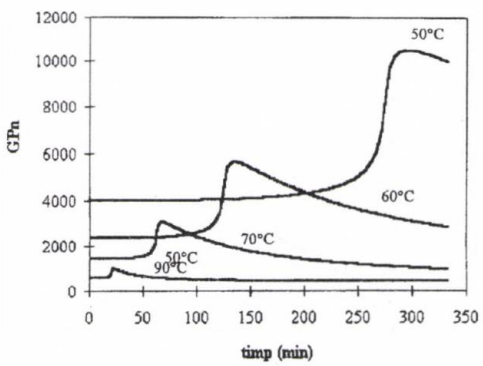


Fig. 7. Variația în timp a gradului de polimerizare mediu numeric la diferite temperaturi

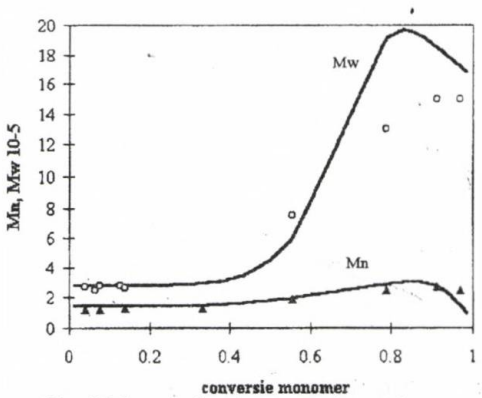


Fig. 8.Mase moleculare experimentale ▲-M_n; O-M_w) și prezise de model (linie continuă) pentru PMMA la 70°C și I_o=27,14 mol/m^3

Autoaccelerarea apare evidențiată, de asemenea, în diagrama 7 prin creșterea bruscă a gradului de polimerizare la același moment la care se înregistrează saltul de conversie. Creșterea este mai accentuată cînd masa moleculară a polimerului este mai mare; valori superioare ale gradului de polimerizare se obțin la temperaturi mai mici, corelându-se astfel cu vâscozitatea ridicată a mediului, difuzie mai lentă și concentrație mai mică a radicalilor.

În același mod este ilustrat efectul de gel în figurile 8 și 9 care redau variația maselor moleculare ale polimerului și ale indicelui de polidispersitate. Creșterea însemnată a masei moleculare medie gravimetrică determină o creștere corespunzătoare a indicelui de polidispersitate. Peste 90% conversie, polidispersitatea prezintă o creștere severă datorită adăugării lanțurilor scurte.

Deviația sistematică de la curba cinetică "normală" (fără efect de gel) se evaluează mai ușor dacă se folosește timpul adimensional [6].

Aplicând modelului (7)-(14) următoarele simplificări suplimentare:

- constantele de viteză au valori constante;
-nu au loc schimbări de volum în polimerizare;
- concentrația inițiatorului nu se modifică în timp;

se obține:

$$\frac{dx_m}{dt} = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot I_o}{k_{to}}\right)^{1/2} \cdot (k_p + k_{tm}) \cdot (1 - x_m) \tag{23}$$

Această ecuație sugerează introducerea unui tip adimensional pentru polimerizare radicalică:

$$\tau = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot I_o}{k_{to}}\right)^{1/2} \cdot (k_p + k_{tm}) \cdot t \tag{24}$$

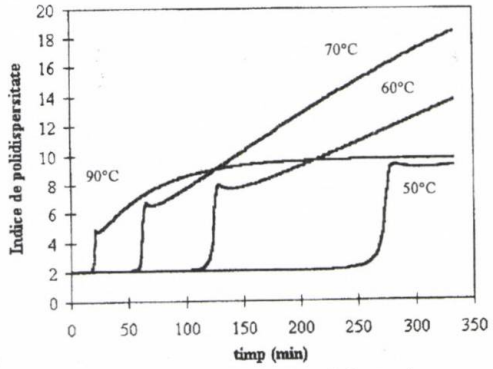


Fig. 9. Variația indicelui de polidispersitate la diferite temperaturi

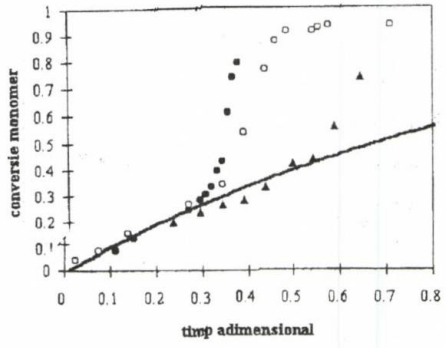


Fig.10. Curba directoare pentru efectul de gel (linie continuă) și date experimentale la diferite temperaturi: ▲- 90°C; O-70°C; (●) - 50°C

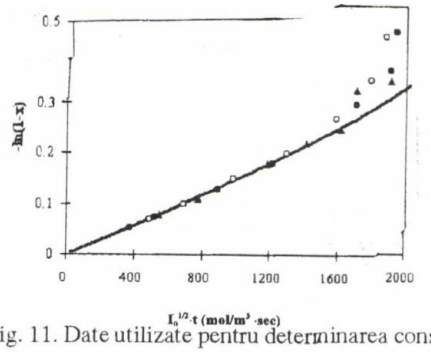


Fig. 11. Date utilizate pentru determinarea constantei de viteză efective la 50°C (linie continuă - date de simulare cu I_o=0,025; O-I_o=0,01665; ●-I_o=0,0278; ▲-I_o=0,02172

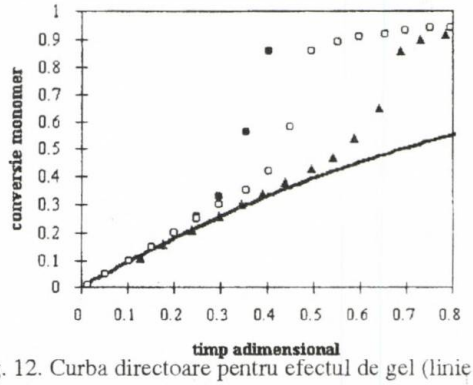


Fig. 12. Curba directoare pentru efectul de gel (linie continuă) și date de simulare la diferite temperaturi: ▲-90°C; O-70°C; ●-50°C;

Din ecuațiile (23) și (24) rezultă:

$$x_m = 1 - e^{-\tau} \tag{25}$$

Folosind timpul adimensional în reprezentare, curbele x_m-τ obținute la temperaturi diferite și concentrații diferite ale inițiatorului sunt identice. Aceasta este curba ce corespunde cineticii clasice (fig. 10). Reprezentând pe același grafic și câteva seturi de date experimentale, se poate delimita mai clar deviația de la comportarea cinetică "normală".

Conversiile critice la care se manifestă efectul de gel pentru datele din figura 10 sunt: 0,22 la 50°C; 0,30 la 70°C; 0,40 la 90°C.

Integrarea ecuației (23) dă:

$$-ln\,(1-x_m) = \left[\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot (k_p + k_{tm})^2}{k_{to}}\right]^{1/2} \cdot I_o^{1/2} \cdot t \tag{26}$$

Reprezentând grafic -ln(1-x_m) față de $I_o^{1/2}$ la o singură temperatură, panta dreptei obținute în domeniul conversiilor joase va da constanta de viteză efectivă $(2fk_dk_p^2/k_{to})^{1/2}$ presupusă în scalarea timpului (fig. 11).

În sfârșit, figura 12 conține în reprezentarea adimensională curbele rezultate din modelul pentru polimerizarea MMA ce conține efectul de gel, față de curba reprezentativă (directoare) pentru cinetica clasică.

Concluzii

În urma comparării rezultatelor de simulare cu datele experimentale se constată o potrivire foarte bună pentru conversie și masă moleculară medie numerică și mai puțin satisfăcătoare pentru punctele ce reprezintă masa moleculară medie gravimetrică. Aceste aprecieri s-au făcut în urma comparării câtorva seturi de date experimentale și de simulare. Pentru alte condiții de realizare a experimentului este posibil ca datele de simulare corespunzătoare să nu mai respecte concluziile anterioare. Astfel, nu se poate considera că există un model cinetic general valabil care să permită obținerea "a priori" a curbelor conversie-timp pentru reacțiile de polimerizare.

Efectul de gel este reflectat de rezultatele simulării prin creșterea bruscă a conversiei (fig. 6) sau a masei moleculare (fig. 7 și 8). Acest efect este însă mai bine pus în evidență prin abaterea de la curbă directoare trasată în domeniul timpului adimensional (fig. 10 și 12). Determinarea conversiei critice se face mai ușor decât prin alte metode [7].

În faza de inițiere a polimerizării MMA se verifică dependențele vp-$I^{1/2}$, vp-M, GP_n-$I^{1/2}$ și GP_n-M pe domenii largi ale concentrației de monomer și inițiator.

Simboluri

A, B, C_1, C_2	Termeni în ecuațiile de difuzie pentru constatele vitezelor de propagare și terminare.
D_n	Moleculă de polimer inactiv cu n unități de monomer.
E_d, E_p, E_t	Energii de activare ale inițierii, propagării și terminării, J/mol.
$E_{\theta p}, E_{\theta t}$	Energii de activare pentru θ_p și θ_t, J/mol.
f	Eficiența inițiatorului.
GP_n, GP_w	Grade de polimerizare medii numeric și gravimetric.
I	Concentrația inițiatorului.
k_d	Constanta de viteză pentru inițiere, s^{-1}.
k_i	Constanta de viteză pentru radicali primari, $m^3/(mol\ s)$.
$k_p, k_{tc}, k_{td}, k_{tm}$	Constante de viteză pentru propagare, terminare prin recombinare, terminare prin disproporționare și transfer de lanț la monomer în prezența efectelor de gel și vitrifiere, $m^3/(mol\ s)$.
k_{p0}, k_{t0}, k_{tm0}	Constante de viteză pentru propagare, terminare și transfer în absența efectelor de gel și vitrifiere, $m^3/(mol\ s)$
$k_d^0, k_{p0}^0, k_{t0}^0, k_{tm0}^0$	Factori de frecvență pentru constantele vitezelor de inițiere, propagare, terminare și transfer în absența efectelor de gel și vitrifiere, $m^3/(mol\ s)$.
M	Concentrația monomerului, mol/m^3.
M_n	Masa moleculară medie numerică.
M_w	Masa moleculară medie gravimetrică.
P_n	Macroradical cu n unități de monomer.
$R^{\bullet}$	Radical primar.
R	Constanta universală a gazelor, J/(mol K).
Q	Polidispersitatea.

T	Temperatura, K.
T_{gp}	Temperatura de vitrifiere a polimerului, K.
t	Timp, s.
v_p	Viteza de polimerizare.
x_i	Conversia iniţiatorului.
x_m	Conversia monomerului.

Litere greceşti

θ_t, θ_p	Timpi de migrare caracteristici, s.
θ_t^0, θ_p^0	Factori pre-exponenţiali pentru θ_t (mol s)/m^3 şi θ_p, s
ε	Factor de contracţie al volumului.
μ_k	Momentul de ordin k pentru speciile polimerice inactive, mol/m^3
Φ_m	Fracţia de volum a monomerului.
λ_k	Momentul de ordin k al macroradicalilor, mol/m^3.
τ	Timp adimensional.

Indici inferiori

0	Valoare de intrare sau valoare în absenţa efectelor de gel sau vitrifiere.

Indici superiori

0	Valoare pre-exponenţială.

Bibliografie

1. VAID, N.R., GUPTA, S.K., Polym. Eng. Sci., **31**, nr. 2, 1991
2. CHIU, W. Y., CARRAT, G.M. şi SONG, D.S., Macromolecules, **16**, 1983, p. 348
3. OPREA, C.V. şi BULACOVSCHI, V., Polimeri. Teoria proceselor de sinteză, **I**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986
4. BALKE, T. şi HAMIELEC, A.E., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1975, p. 905
5. ITO, K.J., J. Polym. Sci., **A-1**, nr. 13, 1975, p. 401
6. TULIG, J.T. şi TIRRELL, M., Macromolecules, 15, 1982, p. 459
7. CURTEANU, S. şi CONSTANTINESCU, M., Hung. J. Ind. Chem.,(în curs de publicare)
8. CURTEANU, S. şi BULACOVSCHI, V., Hung. J. Ind. Chem., (în curs de publicare)

Intrat în redacţie: 11 VIII 1997

NICOLETA VÂLCEANU
CONSTANTIN COZMIUC
CARMEN MARAN
MIHAELA SALA-POGAN

Fosfazene, polimeri, ciclopolimeri, dendrimeri

C.Z.: 54-126

The paper is a review of the phosphazene compounds, having the general formula $(NPCl)_n$, and of their derivatives cyclic oligomers as well as lineary, cyclolineary, highly branched compounds having great molecular mass, are the most recent class of derivatives from the pentavalent phosphorus chemistry presenting great development potential for the future.

Istoria compușilor fosfazenici începe în 1834, când Liebig, Woehler și Rose sintetizează hexaclorciclotrifosfazena, din pentaclorură de fosfor și azotat de amoniu. Formula brută, $NPCl_2$, va fi cunoscută mai târziu, dar la finele secolului se cunoșteau deja reacțiile de substituție, hidroliză și polimerizare, iar Stokes identifica omologii ciclici ai $(NPCl)_n$ până la n=7 și descrie polimerizarea și produsul său ca fiind un "cauciuc anorganic".

Baza tehnologiei producerii trimerului ciclic este pusă în 1924 de către Shenk și Roemer, reacție rămasă, practic, identică cu tehnicile actuale:

$$n PCl_5 + n NH_4Cl \xrightarrow[120°C]{\text{solvent}} (NPCl)_n + 4_n HCl \qquad (1)$$

Cu toată vechimea sa, reacția a fost analizată pe larg după anii '50 când interesul pentru acești produși crește exploziv, datorită proprietăților deosebite ale acestora, proprietăți ce fac posibilă utilizarea sa în industria aeronautică și în exploatările petroliere arctice.

În figura 1 sunt prezentate mecanismul de formare a compușilor ciclici $(NPCl_2)_n$, a oligomerilor liniari precum și căile principale de dezvoltare a chimiei compușilor fosfazenici. Ca aplicații, de la ignifuganți pentru materiale textile și polimeri [1] s-au explorat domenii de utilizare cum ar fi: electroliți pentru baterii [2], materiale rezistente la foc ce imită marmora [3], comonomeri pentru creșterea rezistenței la foc a altor polimeri (polistiren, polimetacrilat, ABS etc.) [4], materiale fotosensibile [5], polimeri cu întărire la UV [6] sau prin radiații [7], materiale pentru înregistrarea hologramelor [8], agenți de reticulare [9], polimeri biodegradabili [10].

Ciclofosfazene

Produsul final al reacției (1), cu mecanismul din figura 1 este un amestec de oligomeri ciclici $(NPCl_2)_n$ cu n = 3-7, alături de un ulei, în general considerat produs secundar, constituit din produși liniari cu 10-20 unități $NPCl_2$.

Ca și în cazul polimerilor, importanța ciclofosfazenelor a crescut odată cu descoperirea reacțiilor de substituție a clorului, legătura P-Cl fiind foarte sensibilă la electroliză, substituția făcându-se cu alcooli sau amine. Cum eliminarea acidului clorhidric este etapa limitativă de viteză, se recurge, de obicei, la folosirea alcoolaților (se elimină NaCl), ori la utilizarea unei amine terțiare pentru captarea HCl (se elimină Et_3N HCl ca precipitat).

Dr. ing. NICOLETA VÂLCEANU, ing. CONSTANTIN COZMIUC, ing. CARMEN MARAN și ing. MIHAELA SALA-POGAN, Institutul de Chimie al Academiei Române, Filiala Timișoara

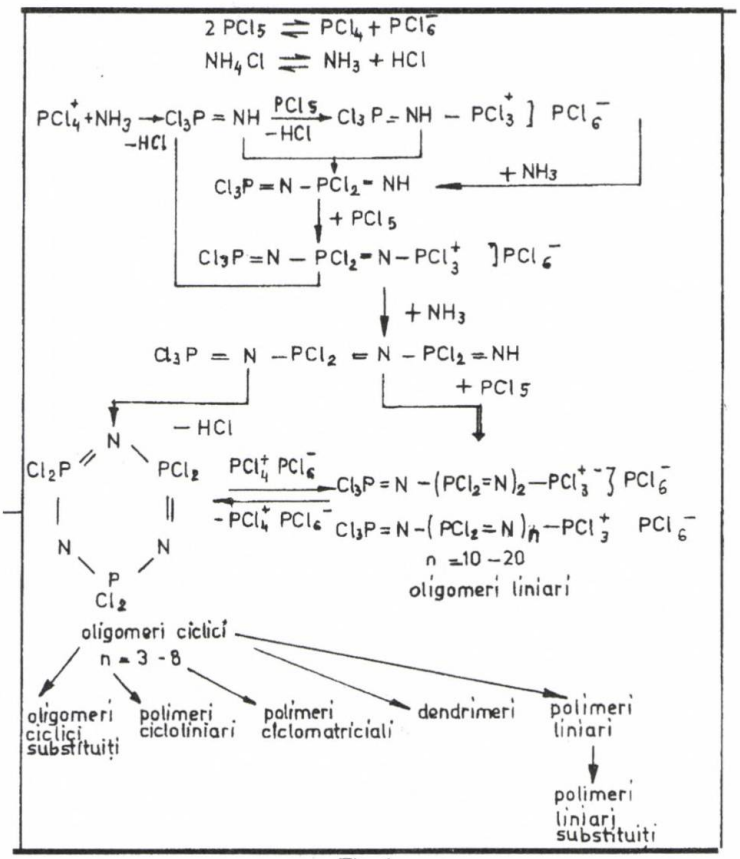


Fig. 1.

Substituția cu produși *di-* sau multifuncționali poate da ciclizări interne, îndeosebi în cazul formării ciclurilor de 4-6 atomi [11], ori poate lega între ele cicluri diferite, ducând la polimeri cicloliniari sau ciclomatriciali [1].

În general, aminele neramificate înlocuiesc tot clorul din moleculă, în condiții blânde, de exemplu *n*-pentil, *n*-hexil amina în eter sau benzen de reflux [12].Diaminele aromatice *meta-* și *para-*, precum și cele alifatice, în general leagă între ele cicluri diferite.

Schema principalelor reacții ale ciclofosfazenelor, prezentată în figura 2, sugerează direcțiile principale de dezvoltare a domeniului:

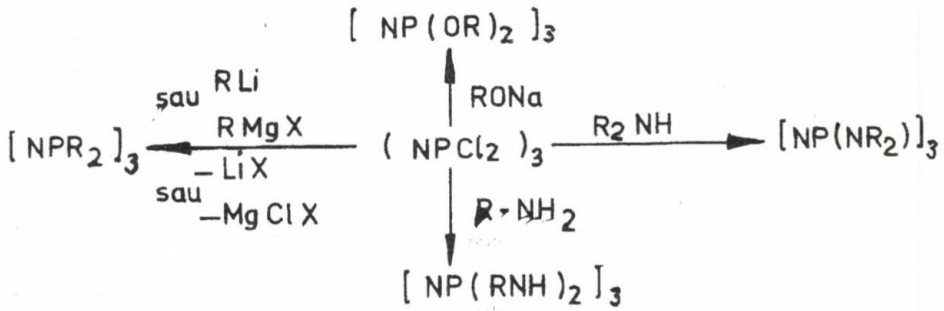


Fig. 2.

Polimeri fosfazenici liniari

Oligomerii ciclici, la temperaturi de 220-300°C, suferă una din reacțiile din figura 3.

Creșterea masei moleculare este însoțită de o continuă creștere a conductibilității, ceea ce face ca reacția (3) să fie cea mai plauzibilă cale de inițiere a polimerizării [13].

Propagarea lanțului se face prin intermediul reacției (5) din figura 4:

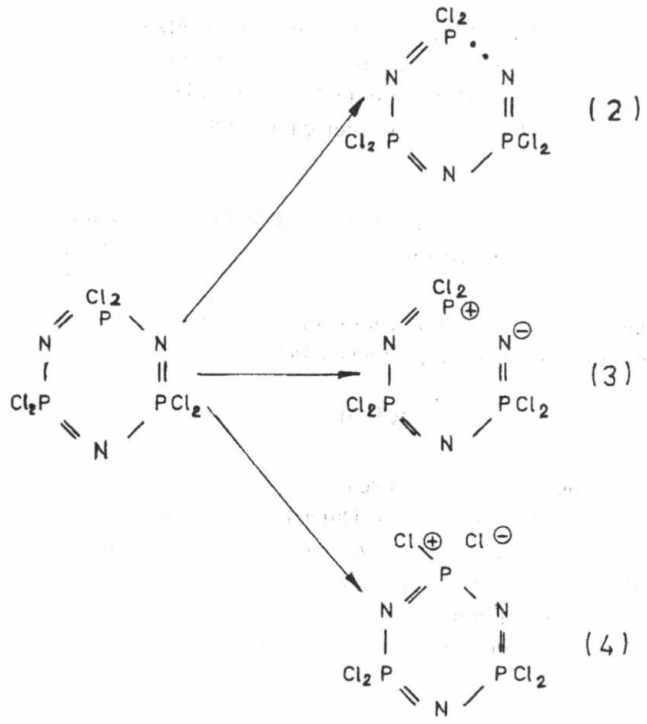


Fig. 3.

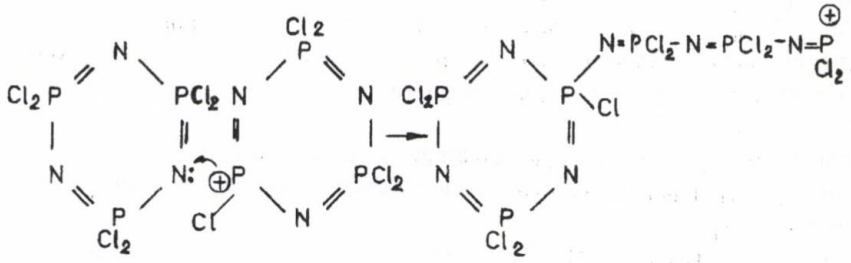


Fig. 4

În cursul propagării pot avea loc reacții de ramificare (6) sau de reticulare (7), după cum este arătat în figura 5.

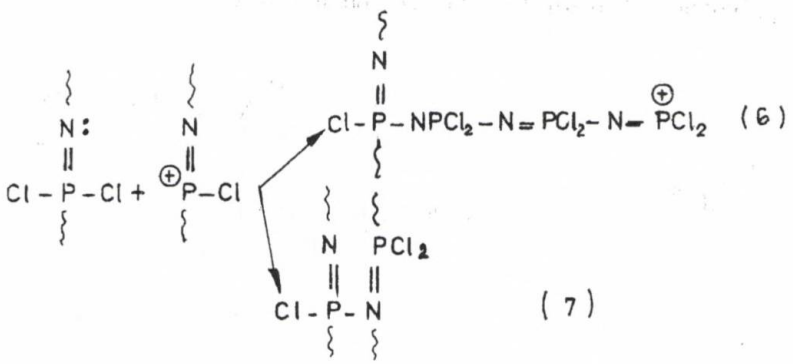


Fig. 5

Faza de încheiere a lanțului se face pe seama urmelor de apă, amoniac, solvenți, sau pe seama reducerii disocierii ionului $\sim N=P^{+}Cl_2$ / Cl^{-} la scăderea temperaturii. Reacțiile de tip (7) conduc la produși insolubili, inutilizabili din punct de vedere tehnologic.

Principalele reacții ale polimerilor fosfozenici liniari sunt identice cu cele prezentate în figura 2, rezultând soluții vâscoase de polimeri. Din unii dintre aceștia (fenoxi) se pot produce membrane

semipermeabile pentru gaze [14].

Experimentul s-a obținut un polimer diclorofosfazenic încălzind trimer purificat prin recristalizare repetată din eter de petrol la 300-340°C, timp de 40 h într-un cuptor termostatat.În prealabil, fiolele cu trimer au fost degazate prin topire și vidare timp de 2 h la 2 mm Hg. Randamentele obținute după 40 h au fost 14,6% și respectiv 44,7%, variația conversiei cu timpul încadrându-se în ecuațiile *a* și *b* cu un coeficient de corelare de 1:

$$y = -0{,}0034x^3 + 0{,}1037x^2 - 1{,}0344x + 4{,}1 \text{ la } 300^\circ C \quad (a)$$

$$y = -0{,}0002x^4 + 0{,}0133x^3 + 0{,}3897x^2 - 3{,}9396x + 15{,}2 \text{ la } 340^\circ C \quad (b)$$

Un experiment similar, utilizând drept catalizator 1% eter etilic, a dus la o conversie de 82% în 25 h și o dependență a conversiei în funcție de timp cu un coeficient de corelare unitar, dependență dată de ecuația c:

$$y = -0{,}0009x^4 - 0{,}56x^3 + 1{,}0367x^2 - 2{,}7x + 12 \quad (c)$$

Polimerul rezultat a fost dizolvat în benzen (6g în 100 mL benzen), iar soluția introdusă în picături peste 15 g fenoxid de sodiu dizolvat în benzen. După 16 h de refluxare, amestecul se răcește, se tratează fenoxidul cu HCl concentrat după care se filtrează clorura de sodiu rezultată. În urma cântăririi acesteia se concluzionează că randamentul substituției în aceste condiții este de 44%.

Concentrarea soluției de polimer duce la o soluție vâscoasă, care formează un film transparent și flexibil la uscare lentă și opac la eliminarea rapidă a solventului.

Polimeri fosfazenici cicloliniari

Reacțiile oligomerilor ciclici cu compuși bifuncționali conduc la polimeri cicloliniari, similari cu polimerii obținuți prin policondensare. De fapt, polimerii cicloliniari și cei ciclomatriciali se apropie mai mult de abordarea clasică a compușilor macromoleculari decât polimerii liniari.

În chimia clasică a polimerilor diferitele tipuri se obțin acționând asupra monomerilor, în timp ce polimerii fosfazenici liniari sunt materialul de bază, diferitele reacții ale lanțului macromolecular conducând la variația proprietăților.

Astfel, ciclotrifosfazena tratată cu amoniac conduce la un diaminoderivat, ale cărei grupări P-Cl pot fi substituite cu alcoxizi. Tratarea ulterioară cu glicoli duce la polimeri (elastomeri în multe cazuri), cu degajare de amoniac [15].

Derivatul cu R=-$CH_2CF_2CF_2H$ și R_1 = -$CH_2(CF_2)CH_2$ - este insolubil în apă, solubil în solvenți polari și stabil în aer până la 250°C.

Polimerii similari se pot obține și prin transesterificare. Astfel, a fost obținut un polimer prin transesterificarea hexabutoxiciclotrifosfazenei cu hidrochinonă sau rezorcinol [16].

Diaminele formează, în anumite condiții, polimeri cicloliniari cu ciclotrifluorofosfazena, atunci când se elimină posibilitatea formării de cicluri la atomul de fosfor. Astfel, diaminele *meta-* și *para-*

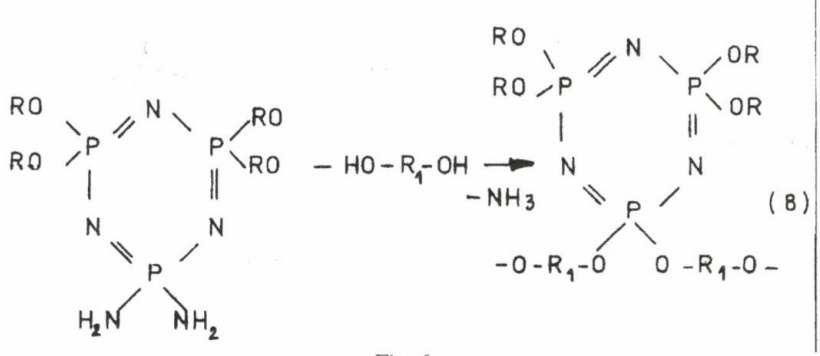


Fig. 6

aromatice, precum și cele aromatice au tendința de a lega între ele cicluri fosfazenice [12].

Polimeri ciclomatriciali

Substituenți multifuncționali la ciclul fosfazenic conduc la legături tridimensionale între cicluri

ducând la polimeri insolubili, rigizi, rezistenți la flacără. În general, ca "prepolimeri", care se întăresc ulterior prin completarea reticulării.

Astfel, alcoolul alilic sau anilamina conduce la prepolimeri hexasubstituiți care se întăresc prin reacțiile de inițiere obișnuite pentru legătura C=C, de pildă la cald cu peroxizi sau prin sisteme redox la rece. Polimerii rezultați, cu umplutură de fibră de sticlă sau cu alte umpluturi sunt rezistenți la 260°C în aer. Aceiași prepolimeri se pot folosi și drept comonomeri în polimerizarea metacrilatului și acrilonitrilului [17, 18, 20].

Produși de policondensare se obțin din cicluri substituite cu compuși multifuncționali, de exemplu dioli, care se pot întări prin încălzire cu formaldehidă sau hexametilentetramină [19], similar cu aminoplastele sau rășinile fenol-formaldehidice.

O astfel de "rășină" s-a obținut tratând un mol de hexaminociclotrifosfazenă cu 6 moli formaldehidă în soluție apoasă. (Hexaminociclotriofosfazena a fost obținută din hexaclorociclotrifosfazenă și amoniac ca în figura 7).

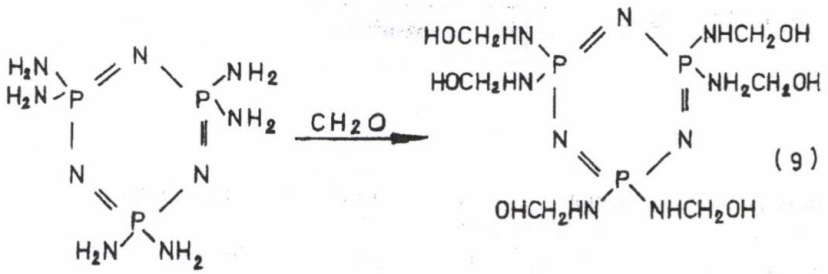


Fig. 7

Intermediarul rezultat în relația (9) impregnează vata sau deșeurile textile în proporție de 30%, formând după uscare un material rezistent la foc, care se întărește în condiții similare cu aminoplastele, în presă.

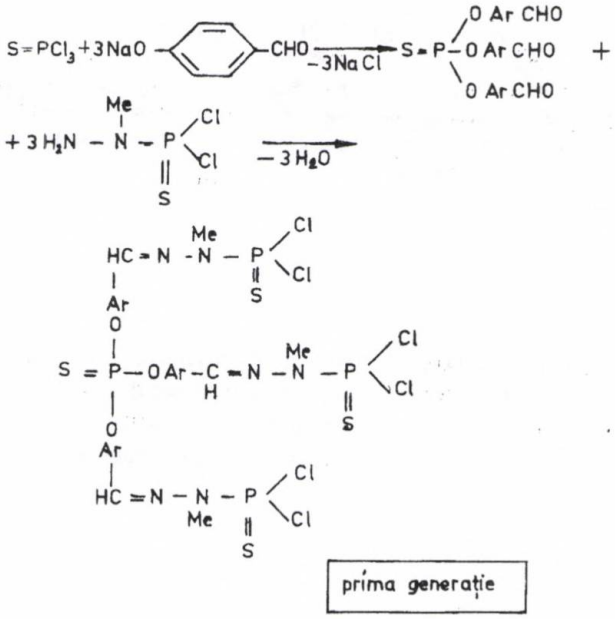


Fig. 8

Dendrimerii

Dendrimerii sunt molecule cu masa mare, puternic ramificate și multifuncționale care încorporează unități structurale repetitive în manieră ordonată, în ciuda aspectului lor fractalic. "Cele mai ramificate molecule funcționalizate" au fost sintetizate în ultimii ani într-o mare varietate, dar puține sunt moleculele ce conțin fosfor [21, 22].

Un dendrimer cu fosfor a fost sintetizat printr-un proces în două etape ajungându-se la masa de 1 milion și la 3072 grupări terminale la a treia generație (fig. 8).

Despre dendrimerii fosfazenici s-a spus că au "arhitectura tip conopidă" [23]. Dendrimerii de tip sferoid s-au sintetizat până la a opta generație (M=228 977 179, cu 2 343 750 grupări terminale P-Cl) prin cuplarea alternativă a unor diamine cu lanț lung la $(NPCl_2)_3$, care multiplică lanțul cu un factor de 5 [24, 25].

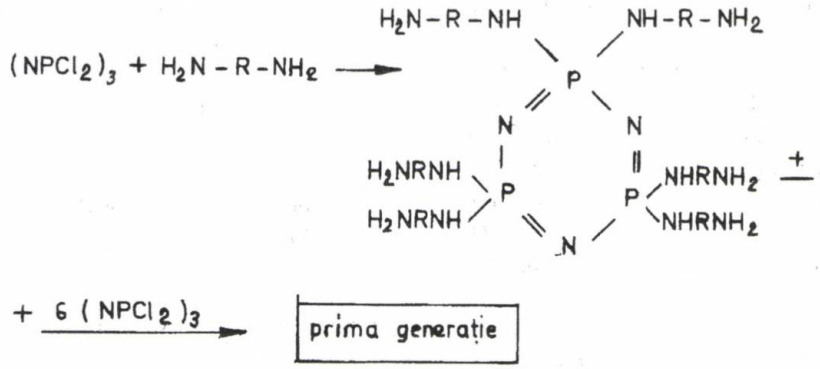


Fig. 9

După cum se poate observa, numărul grupărilor reactive libere la generația "*n*" este:
- grupări reactive = valență liberă (valență liberă -1)^{generația}

Dacă dendrimerii sferici prezintă interes ca "molecule gazdă", similar se pot concepe "dendrimeri cilindrici", pornind de la polimeri sau oligomeri liniari.

Figura 10 arată structura lanțului polifosfazenelor liniare văzute lateral și în lungul axei [26]. Lanțurile pot constitui, la rândul lor, centrii de ramificare unor structuri cu masa moleculară mare și un număr imens de grupări funcționale terminale:

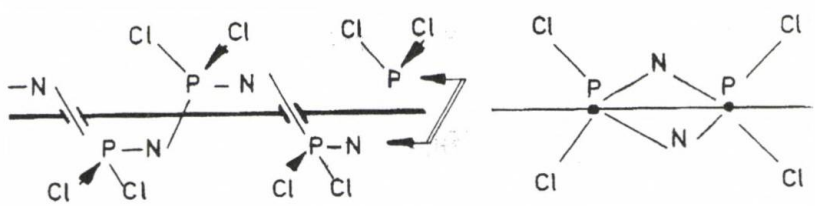


Fig. 10

Acești monomeri "monștri", denumiți în trecut și UFO (Unusual Fascinating Objects sau Obiecte Fascinante Neobișnuite) vor înlocui probabil polimerii uzuali în secolul următor, atât pentru aplicații *in vitro* cât și *in vivo* [27]. Până în prezent literatura nu specifică nici o utilizare tehnologică clară a acestor dendrimeri dar epistemologia arată că frumosul conduce totdeauna la beneficii în folosul omenirii.

Concluzii

În ciuda a peste un secol de existență, chimia compușilor fosfazenici, este încă susceptibilă de a oferi surprize. De fapt, se pare că dendrimerii fosfazenici au apărut ca o analogie între compușii tensioactivi și cei biologici, spre care duce analogia multiplicității grupelor funcționale. Au fost obținuți polimeri "stelați" cu un nucleu hidrofob și ramuri hidrofile, însă fără aplicații practice imediate [28].

Bibliografie

1. ALLCOCK, H.R., Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York, 1972
2. KITAYAMA, M.,Jpn. Kokai Tokkyo Koho J.P., 05, 309, 957, 1993
3. HIROYUKI, A., Jpn. Kokai Tokkyo Koho J.P., 05, 222, 142, 1993
4. CHEN-YANG, J.W. și WU, T.T., Polym. Prep., **34**, nr. 1, 1993, p. 273

5. MASOHIRO, K., Jpn. Kokai Tokkyo Koho J.P., 05, 230, 442, 1993
6. ALLEN, C.W., Organophosphorus Chem., **24**, 1993, p. 359
7. GRUNE, G.L., STANWELT, V.T., CHERN, R.T. și HARODA, J., Polym. Adv. Techn., **4**, nr. 5, 1993, p. 341
8. ALLEN, C.W., Coord. Chem. Rev., **130**, nr. 1-2, 1994, p. 137
9. PRIGOZHINA, M.P., KOMAROVA, L.G. și RUSANOV, A., Plast. Massy, **1**, 1992, p. 38
10. CROMWEN, J.H.S., SCHOCHT, E.H. și MEUSE, E.H.G., Biomaterials, **13**, nr. 8, 1992, p. 601
11. DESAI, J.V.B. și SHAW, R.A., J. Chem. Soc., Londra, 1970, p. 2030
12. RAY, S.K. și SHAW, R.A., J. Chem. Soc., Londra, 1967, p. 872
13. PETVON, E.S., STONE, M.L., Mc COFFREY, R. și CUMMINGS, D.G., Sep. Sci. Techno., **28**, 1993, p. 423
14. LENTON, M.V. și LEWIS, B., J. Chem. Soc., A, 1966, p. 665
15. ZHIVUKIM, S.M., TOLSTOGUZOV, V.B. și YAKOBSON, F.I., Vysokomol. Soedin., **8**, nr. 4, 1966, p. 727
16. HAMALAINEN, C. și GUTHRIE, J.D., Text. Res. J., **24**, 1956, p. 141
17. ALCOCK, H.R., FORGIONE, P.S. și VALAN, K.J., J. Org. Chem., **30**, 1965, p. 947
18. MATYIASZEWSKY, Polym. Prep., **33**, nr. 1, 1992, p. 178
19. SHINODO, M., NISHIDE, R. și NAGASHIMA, (Nissan Motor; Central Glass Co. Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, J.P., 05, 222, 22, 1993
20. CAMINADE, A.M., SLANY, M., LAUNAY, N., LARTIQUE, M.L. și MAJORAL, J.P., Phosphorus, Sulphur, and Silicon, 1996, p. 109, 517
21. LAUNAY, N., CAMINADE, A.M., LAHANA, R. și MAJORAL, J.P., Angew. Chem., **33**, 1994, p. 1589
22. LABARRE, J.F., SOURINIES, F., CRASNIER, F., LABARRE, M., VIDAL, C., FAUCHER, J.P. și GRAFFEUIL, M., Phosphorus, Sulphur and Silicon, 109-110, 1996, p. 525
23. SOURNIES, F., LABROUSSE, L., GRAFFEUIL, M., CRASNIER, F., FAUCHER, J.P., LABARRE, M.C. și LABARRE, J.F., Phosphorus, Sulphur, and Silicon, **89**, 1994, p. 47
24. SOURNIES, F., FOUGA, S., GRAFFEUIL, M., CRASNIER, F., FAUCHER, J.P., LABARRE, M.C. și LABARRE, J.P., Phosphorus, Sulphur, and Silicon, **90**, 1994, p. 159
25. GIGLIO, E., PAMPA, F. și RIPANCONTI, A., J. Polym. Sci., **59**, 1992, p. 293
26. CHANG, J.Y., HENG JIU, J., YUNG, H.M., BONG, C.S. și KHEONG, J., MINJONG, J. Macromolecules, **27**, nr. 6, 1994, p. 1376

Intrat în redacție: 04. XII 1996

NOU!

CHIMINFORM DATA EDITEAZĂ REVISTA DE SPECIALITATE

"PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE"

VASILE HULEA
SPIRIDON OPREA
RADU ROPOT
EMIL DUMITRIU

Rolul solvenților în reacțiile de oxidare cu apa oxigenată catalizate de zeoliți cu titan

C.Z.: 66.094.37

The influence of the solvent nature upon the oxidation reaction of diethylsulphide, di-n-butylsulfoxide and cyclopentene with hydrogen peroxide, in the presence of titanium containing zeolites was studied. It was established that the protic solvents are more efficient than the aprotic ones. The effect of solvent is less important in the case of sulfoxide oxidation. The experimental results have been explained on the basis of a reaction mechanism scheme.

Oxidarea parțială în fază lichidă a compușilor organici este una dintre cele mai importante reacții cu aplicații în sinteza chimică organică. Aceasta are însă un potențial ridicat de poluare datorită, în principal, subproduselor pe care le generează.

Legislația tot mai severă din domeniul protecției mediului face ca în prezent aspectele ecologice să devină la fel de importante în evaluarea unui proces tehnologic ca și cele economice.

În acest context, apa oxigenată poate fi considerată ca fiind un agent de oxidare foarte activ pentru practica industrială, având în vedere faptul că, în condițiile în care substratul este oxidat selectiv, apa este singurul produs secundar rezultat (reacția 1):

$$\text{substrat} + H_2O_2 \longrightarrow \text{substrat-O} + H_2O \qquad (1)$$

În plus, în raport cu agenții de oxidare uzuali, cum ar fi: peracizii, hiperoxizii, compușii oxigenați ai halogenilor, acizii minerali etc., apa oxigenată prezintă și alte avantaje: accesibilitate, preț de cost redus, conținut maxim în oxigen activ.

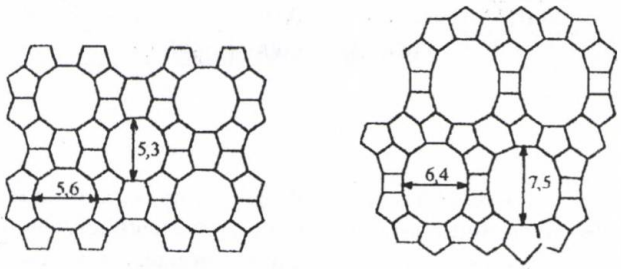
Interesul față de utilizarea apei oxigenate în oxidarea substanțelor organice a crescut considerabil odată cu introducerea sitelor moleculare drept catalizator redox. Sitele moleculare redox sunt materiale rezultate prin încorporarea ionilor metalici (Ti, V, Cr, Fe etc.) în matrice organice stabile cum sunt sitele moleculare. Față de catalizatorii eterogeni de oxidare clasici, sitele moleculare redox prezintă câteva avantaje:

- au structuri foarte omogene, cu pori și cavități bine definite;
- centrele metalice redox sunt izolate, fapt ce permite eliminarea a numeroase reacții secundare ale substraturilor organice, frecvent întâlnite la alte tipuri de catalizatori;
- în general stabilitatea metalului în structura catalizatorului este foarte mare;
- oferă posibilitatea apariției efectului de selectivitate de formă.

Cei mai performanți catalizatori din familia sitelor moleculare redox sunt zeoliții cu titan. Istoria acestora a început în anul 1983 când societatea ENICHEM a sintetizat zeolitul TS-1, un titanosilicalit cu structură MFI [1]. Rezultatele spectaculoase obținute în reacția de oxidare cu apa oxigenată în prezența acestui catalizator au stimulat cercetările privind sinteza altor structuri zeolitice cu titan, cum ar fi; TS-2 [2] (structură MEL), Ti-beta [13,14] (structură BEA), Ti-MCM-41 [15] sau Ti-HMS-47 [16].

Conf. dr. ing. VASILE HULEA, prof. dr. ing. SPIRIDON OPREA,ing. RADU ROPOT, prof. dr. ing. EMIL DUMITRIU, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială

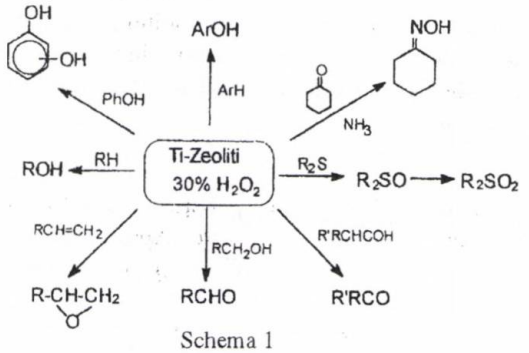
În figura 1 sunt prezentate structurile MFI și BEA, considerate reprezentative între cele menționate. Zeoliții cu structură MFI fac parte din categoria sitelor moleculare cu pori medii (10 atomi de oxigen în ciclu, diametrul porilor d_p = 0,55x0,56 nm), în timp ce structura BEA are porii largi (12 atomi de oxigen în ciclu, d_p=0,76x0,64 nm).



ZSM-5 *BEA (politip A 010)*

Fig. 1. Structurile MFI (10 atomi de oxigen) și BEA

În paralel cu eforturile depuse pentru obținerea de noi structuri de site moleculare redox, s-au făcut investigații privind activitatea lor în reacțiile de oxidare parțială a unor compuși organici: olefine [13, 17-24], fenol [25-30], parafine [20, 31-35], aromate [36-41], amine [42-46], alcooli [47-53], compuși cu sulf [54-58] etc., conform reacțiilor prezentate în schema 1.



Schema 1

Reacțiile au fost conduse în sistem eterogen lichid-solid, în prezența unui solvent. Deși în majoritatea cazurilor rezultatele obținute sunt puternic dependente de natura solventului, foarte puține au fost încercările de a explica rolul pe care acesta îl joacă în proces. În studiul de față se propun ipoteze cu privire la acest aspect, pornind de la datele obținute în reacțiile de oxidare a unor substraturi organice. S-a investigat rolul solvenților în două tipuri de reacții:

- oxidarea are loc la heteroatom - cazul dietilsulfurii și dibutisulfoxidului;
- oxidarea are loc la atomii de carbon, cu scindarea unei legături duble - cazul ciclopentenei.

Partea experimentală

Reactivi

Dietilsulfura (98,0%), ciclopentena (99,5%), *n*-dibutilsulfoxidul (96,0%), reactivi Aldrich, au fost utilizați drept substraturi în reacțiile de oxidare cu apa oxigenată (soluție apoasă 31% gr). Metanolul - reactiv absolut (SDS), etanol-reactiv absolut (SDS), *terț*-butanolul-reactiv HPLC (Sigma-Aldrich), acetonitril-99,0% (Aldrich), acetona-reactiv HPLC (Aldrich) tetrahidrofuran-reactiv chimic pur (SDS) și 1,4-dioxan-reactiv chimic pur (SDS) au fost solvenții testați.

Catalizatori

Zeoliții TS-1 și Ti-beta, cu structură MFI și respectiv BEA au fost utilizați drept catalizatori pentru reacțiile de oxidare. Sinteza lor a fost raportată [14-59]. Date privind compozițiile molare și textura catalizatorului sunt prezentate în tabelul 1. Prezența unei benzi de absorbție la 48 000 cm^{-1} în spectrul DR-UV-vis [55, 60] indică faptul că Ti (IV) este încorporat în structura zeolitului. În acest spectru nu a fost evidențiată banda corespunzătoare particulelor TiO_2 (titan extrarețea).

Tabelul 1

COMPOZIȚIA MOLARĂ MĂRIMEA CRISTALELOR (D_p) ȘI VOLUMUL MICROPORILOR (V_{mp}) PENTRU CATALIZATORII CALCINAȚI LA 550°C

	Ti/Si	Al/Si	Na/Si	Dp (μm)	Vmp(ml/g)
TS-1	0,011	0,000	0,001	0,1	0,14
Ti-beta	0,008	0,000	0,000	0,4	0,21

Experimental

Reacțiile de oxidare cu apă oxigenată au fost realizate într-un reactor din sticlă, echipat cu agitator magnetic, termometru și refrigerent. Solventul, catalizatorul și reactantul organic - în proporțiile stabilite prin programul experimental - sunt omogenizate la temperatură constantă. Sub agitare, se introduce cantitatea corespunzătoare de apă oxigenată, marcând astfel timpul zero al reacției. Probele colectate periodic au fost analizate cromatografic (GC) pe o coloană capilară (Methyl Silicone Gum, 25 m x 0,2 mm x 0,33 μm). Apa oxigenată reziduală a fost dozată prin titrare iodometrică.

Rezultate

Este cunoscut faptul că natura solventului joacă un rol foarte important în reacțiile catalitice efectuate în fază lichidă. Acest lucru a fost dovedit și în reacțiile de oxidare a unor compuși organici cu apa oxigenată pe zeoliți de titan [23, 33 46, 53]. Rezultatele obținute arată că performanța catalitică este puternic afectată de tipul de solvent, dar o corelație directă între proprietățile solventului și eficiența sa nu a putut fi stabilită. În încercarea de a aduce noi dovezi privind rolul solventului în reacțiile catalizate de sitele moleculare redox, s-a investigat oxidarea dietilsulfurii, dibutilsulfoxidului și ciclopentenei în prezența solvenților protici și aprotici.

Oxidarea dietilsulfurii

Oxidarea tioeterilor este principala metodă de obținere a sulfoxizilor, compuși cu largi aplicații în agrochimie, industria farmaceutică, a lubrifianților etc. Apa oxigenată, asociată cu diferiți solvenți și catalizatori, este principalul agent de oxidare a sulfurilor organice, conform reacției (2):

$$R_1\text{-}S\text{-}R_2 \xrightarrow{H_2O_2} R_1\text{-}SO\text{-}R_2+H_2O \qquad (2)$$

În studiul [55] s-a arătat că zeoliții TS-1 și Ti-beta sunt catalizatori eficienți în reacțiile de oxidare a alchil- și arilsulfurilor cu apă oxigenată în solvenți protici. Concluziile la care s-a ajuns au fost:

- reactivitatea tioeterilor este în relație atât cu caracterul nucleofil al atomului de sulf (alchilsulfurile sunt mai reactive decât arilsulfurile) cât și cu dimensiunile moleculelor $(Etil)_2S > (Propil)_2S > (Alil)_2S >$ Metil-S-Fenil>$(Fenil)_2S$;
- Ti-beta este mai activ decât TS-1 pentru sulfoxidarea moleculelor voluminoase;
- pentru ambii catalizatori metanolul s-a dovedit un solvent mai performant decât *t*-butanolul.

În acest studiu s-au extins investigațiile privind acest ultim aspect. În acest scop s-a ales ca moleculă model dietilsulfura (Et_2S), care a fost supusă oxidării cu apă oxigenată în prezența unor solvenți protici: metanol (MeOH), etanol (EtOH), *terț*-butanol (*t*-BuOH) și aprotici: acetonitril (MeCN), acetonă (Me_2CO), tetrahidrofuran (THF). Concentrațiile Et_2S și H_2O_2 în fiecare solvent au fost de 0,19 M, iar temperatura de reacție 303 K. Au fost realizate reacții în absența catalizatorilor și în prezența zeoliților cu titan: TS-1 și Ti-beta. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 2 și tabelul 2.

Aceste rezultate conduc la următoarele concluzii:

- Et_2S poate fi oxidată cu apă oxigenată în condiții blânde chiar în absența catalizatorilor;
- utilizarea catalizatorilor de tip zeoliți cu titan conduce la o creștere a conversiei tioeterului, oricare ar fi solventul;
- pentru toți solvenții Ti-beta este mai activ decât TS-1 în oxidarea sulfurii;
- conversia Et_2S depinde puternic de natura solventului.

Tabelul 2

VITEZELE INIȚIALE PENTRU SULFOXIDAREA Et_2S CU H_2O_2[a]

Solvent	ε[b]	pK_{auto}[c]	$E_T(30)$[d] (kcal/mol)	$r_0 x10^5$(mol/l.s)		
				fără catal.	TS-1	Ti-beta
*Me*OH	32,26	17,20	55,4	4,80	25,66	35,50
*Et*OH	24,55	18,88	51,9	2,27	9,41	35,00
*t-Bu*OH	12,47	26,80	43,3	0,50	3,18	29,5
*Me*CN	35,94	-	45,6	1,25	4,85	11,92
Me_2CO	20,56	-	42,4	0,26	2,13	4,30
THF	7,58	-	37,4	0,11	1,33	3,75

a - T = 303 K, C_0 = 0,19 M, Et_2/H_2O_2 = 1:1 (mol)

b - constanta dielectrică la 25°C

c - constanta de autoprotoliză la 25°C

d - parametru empiric definind polaritatea solventului din date spectroscopice.

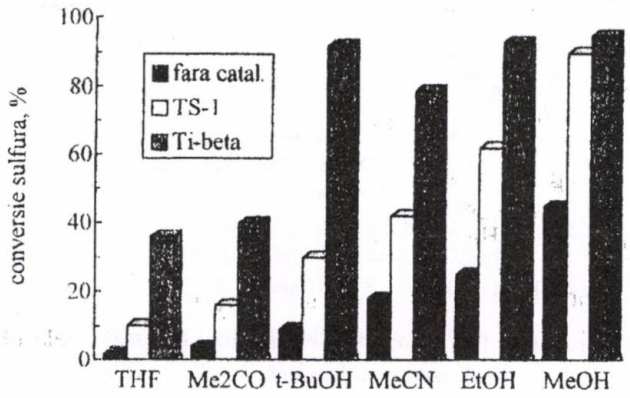


Fig. 2. Influența naturii solventului asupra conversiei Et_2S în reacția de oxidare cu H_2O_2 la 303 K (timpul de reacție 60 min)

Efectul solventului este diferențiat, în funcție de catalizator. Astfel:

a - pentru reacția necatalizată sau în prezența zeolitului TS-1

- ordinea eficienței solvenților este următoarea:

$$MeOH > EtOH > MeCN > t\text{-}BuOH > Me_2CO > THF$$

- pentru fiecare tip de solvent (protic sau aprotic) se observă o dependență directă între conversia sulfurii și constanta dielectrică a solventului, dar regula nu poate fi aplicată pentru toată gama de solvenți utilizați;

- pentru solvenții protici se observă o corelație între viteza inițială a reacției și constantele de autoprotoliză și de aciditate;

- o relație directă se poate stabili între conversia dietilsulfurii și parametru E_T.

b - pentru reacția cataliză de Ti-beta

- conversia EtS_2 este aproximativ aceeași pentru solvenții protici care este cu mult mai mare decât pentru solvenții aprotici;

- nici în acest caz nu se poate face o corelație directă între viteza inițiala de reacție și proprietățile fizice ale solvenților.

Oxidarea dibutilsulfoxidului

Conversia sulfoxizilor la sulfone, conform reacției (3):

$$R_1 - SO - R_2 \xrightarrow{H_2O_2} R_1 - SO_2 - R_2 + H_2O \qquad (3)$$

este o transformare chimică cu implicații practice importante în sinteză organică. Informațiile din literatura de specialitate indică faptul că oxidarea sulfoxizilor reclamă condiții mai energice decât pentru oxidarea sulfurilor [61, 62]. Într-un studiu anterior s-a arătat că diferența de reactivitate între sulfuri și sulfoxizi se păstrează și în cazul oxidării cu apa oxigenată pe zeoliți cu titan [58].

Tabelul 3

CONVERSIA n-Bu_2SO ÎN REACȚIA DE OXIDARE CU H_2O_2 ÎN t-BuOH [Bu_2SO]/[H_2O_2] = 1; T= 323 K; C_o = 1,8 M; C_{cat} = 53,2 g/L

	Conversia Bu_2SO, %		
	30 min.	60 min.	120 min.
fără catal.	2,0	3,5	7,0
TS-1	4,8	8,5	15,5
Ti-beta	18,4	32,1	51,7

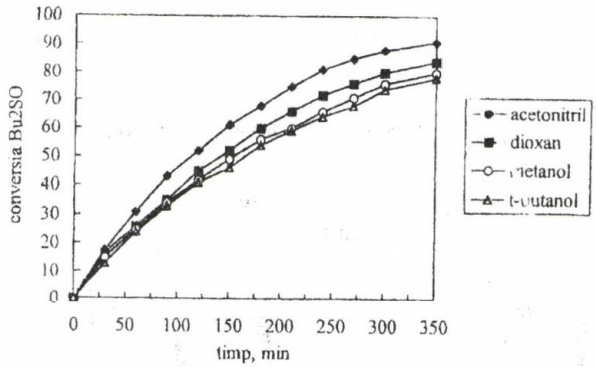


Fig. 3. Efectul naturii solventului asupra conversiei *n*-Bu_2SO în oxidarea cu H_2O_2 pe Ti-beta; $[Bu_2SO]_o = [H_2O_2]_o$ = 1,8 M, [Catal.] = 31,2 g/L; T = 323 K

Substratul ales în lucrarea de față a fost di-n-butilsulfoxidul (*n*-Bu_2SO), care prin oxidare cu apă oxigenată conduce foarte selectiv la di-*n*-butilsulfonă (*n*-Bu_2SO_2). Rezultatele obținute pentru diferite condiții de reacție sunt prezentate în tabelul 3.

Efectul naturii solventului în oxidarea Bu_2SO cu H_2O_2 a fost studiat pe Ti-beta, în următorii solvenți: t-butanol, acetonitril, 1,4-dioxan și metanol, la 323 K. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 3.

Chiar dacă pentru acetonitril conversia *n*-Bu_2SO este mai mare în raport cu ceilalți solvenți, totuși efectul naturii solventului este cu mult mai limitat în cazul sulfoxidului decât al sulfurii. Mai mult, în acest caz solvenții aprotici se dovedesc a fi mai favorabili procesului de oxidare decât solvenții protici.

Oxidarea ciclopentenei

Oxidarea ciclopentenei (CP) cu apă oxigenată a fost condusă la 313 K, atât în absența catalizatorului, cât și pe zeoliții cu titan TS-1 și Ti-beta. Se menționează că în condițiile în care s-a lucrat nu a fost pusă în evidență reacția de descompunere a apei oxigenate, lucru valabil și în cazul oxidării Et_2S și *n*-Bu_2-SO. În tabelul 4 se poate urmări efectul catalizatorului în conversia ciclopentenei în metanol.

Se observă că reacția catalizată este cu mult mai importantă decât cea necatalizată, iar în aceleași condiții de reacție TS-1 este mai activ decât Ti-beta. Această comportare sugerează faptul că limitările difuzionale în porii catalizatorului nu sunt importante, știut fiind că TS-1 este un zeolit cu pori medii (0,55 nm), în timp ce Ti-beta are pori largi (0,7 nm).

Pentru a studia influența naturii solventului, oxidarea ciclopentenei cu apă oxigenată a fost condusă pe TS-1, la 313 K, în prezență de metanol, etanol, *t*-butanol, acetonitril și acetonă.

Tabelul 4

CONVERSIA CICLOPENTENEI ÎN OXIDAREA CU H_2O_2 T= 313 K; C_o(CP)= 0,2124M; Co(H_2O_2) = 0,4248 M

	$r_0 \times 10^3$ mol/l.min	Conversia CP, %		
		30 min.	60 min.	120 min.
fără cata.	0,31	2,1	3,8	7,5
TS-1	3,82	46,0	63,5	80,1
Ti-beta	1,42	17,8	28,8	45,1

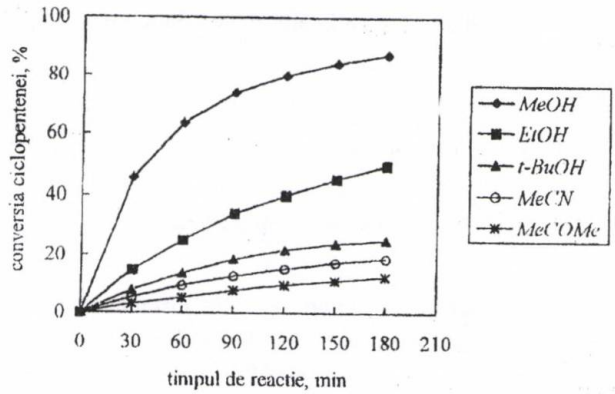


Fig. 4. Cinetica oxidării ciclopentenei cu apă oxigenată pe TS-1 la 313 K; C_o(CP)=0,2124M, $C_o(H_2O_2)$=0,4248M

Tabelul 5

OXIDAREA CICLOPENTENEI (CP) CU APĂ OXIGENATĂ PE ZEOLIȚI CU TITAN; T = 313K, C_o(CP) = 0,2124M, $C_o(H_2O_2)$ = 0,4248M, Timp de reacție = 180 min

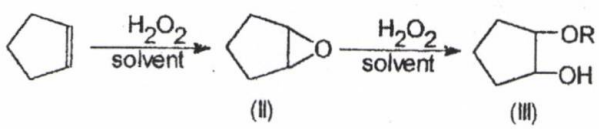
Solvent/Catal.	Conversia CP	$10^3 \times r_o$[a]	Selectivitatea (%) la[b]	
	%	mol/l.min	II	III (R)
*Me*OH/TS-1	87.3	3.82	20.7	79.3 (*Me*)
*Et*OH/TS-1	49.8	1.27	29.0	71.0 (*Et*)
*t-Bu*OH/TS-1	25.3	0.63	98.7	1.3 (*Bu*)
*Me*CN/TS-1	18.8	0.39	81.5	18.5 (H)
*Me*COM*e*/TS-1	12.3	0.22	93.4	6.6 (H)
*Me*OH/Ti-beta	56.8	1.42	19.1	80.9 (*Me*)
*Me*CN/Ti-beta	16.6	0.51	96.5	3.5 (H)

[a] viteza inițială de reacție
[b] conform schemei 2

În figura 4 sunt prezentate conversiile CP în funcție de timpul de reacție pentru solvenții utilizați.

Ca și în cazul oxidării dietilsulfurii, conversia ciclopentenei este foarte mult influențată de natura solventului. Și în acest caz, solvenții protici (în special metanolul) sunt mai eficienți decât solvenții aprotici. Corelațiile care se pot face între conversia substratului organic și proprietățile fizice ale solventului sunt aceleași ca și în cazul oxidării Et_2S.

Din analiza produselor de reacție s-a putut constata că reacția de oxidare a ciclopentenei are loc în două etape (schema 2):



Schema 2

unde: R = H sau Alchil.

Rezultatele privind competiția dintre aceste reacții pentru diferite condiții sunt prezentate în tabelul 5.

Pe baza acestor rezultate se pot face următoarele observații:

- selectivitatea procesului este foarte mult dependentă de natura solventului;
- oricare ar fi sistemul catalizator/solvent, are loc deschiderea ciclului epoxidic, cu formare de glicol sau monoalchilglicol, în funcție de solvenții aprotici și respectiv protici;
- viteza relativă de formare a epoxidului și solvoliza acestuia este puternic dependentă de solventul utilizat: cei mai eficienți solvenți, considerați după valorile r_o (metanol, etanol) conduc la cele mai mici concentrații în epoxid;
- *t*-butanol, față de ceilalți solvenți protici, este mai puțin performant în ambele reacții: de epoxidare și solvoliză;

- natura catalizatorului are un efect nesemnificativ în stabilirea raportului dintre epoxid și glicol (de comparat MeOH/TS-1 și MeOH/Ti-beta).

Discuții

Din cele prezentate mai sus se poate observa că reacțiile de oxidare cu apă oxigenată sunt influențate în desfășurarea lor de:

- prezența și natura catalizatorului;
- natura solventului;
- natura substratului organic.

În încercarea de a explica rezultatele obținute se ia în discuție mecanismul de reacție. Cea mai probabilă schemă de mecanism (acceptată de foarte mulți autori) cuprinde două etape:

- formarea unui intermediar prin interacțiunea catalizatorului cu apa oxigenată;
- atacul nucleofil al substratului organic (Nu:) asupra oxigenului peroxidic.

În schema 3 este prezentat un mecanism de acest tip, care este propus pentru reacțiile de oxidare cu H_2O_2 pe zeoliți cu titan.

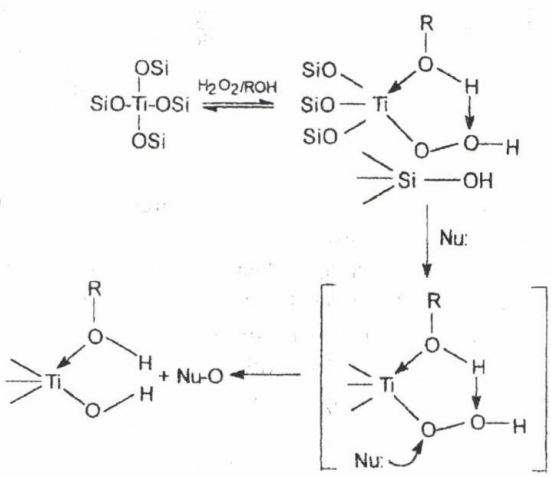
Se poate observa că la prima etapă participă metalul tranzițional și solventul (cu formarea unui intermediar), iar în a doua este implicat compusul organic (Nu: reprezintă Et_2S, *n*-Bu_2SO sau CP).

Este dovedit faptul că metalul tranzițional (prezent în catalizatorii de tip omogen sau eterogen) interacționează cu apa oxigenată determinând astfel o creștere a electrofilicității atomului de oxigen peroxidic, favorizând în acest mod atacul nucleofilului. Formarea unei specii de tip Ti-hidroperoxo cu participarea titanului din rețeaua unui zeolit a fost și ea dovedită [21-36]. Un prim indiciu privind formarea unui astfel de complex este dat de coloratia galbenă (specifică complexului) ce apare la contactarea apei oxigenate cu zeolitul conținând titan.

Între cei doi zeoliți testați în oxidarea ciclopentenei (compus pentru care s-a considerat că nu apar limitări difuzionale în pori), TS-1 s-a dovedit a fi mai activ decât Ti-beta. Aceste diferențe pot fi explicate prin faptul că reactivitatea centrului Ti-hidroperoxo depinde de geometria și vecinătățile atomului de titan din structura zeolitului (diferite pentru cele două structuri MFI și BEA), care afectează densitatea electronică a atomului de oxigen.

În ceea ce privește rolul solventului, se observă că cei polari pot interveni în stabilizarea centrului catalitic (schema 3), favorizând tipul de mecanism propus. Acest fapt explică efectul favorabil al acestora în reacțiile studiate. Ordinea de reactivitate stabilită în oxidarea Et_2S și CP: MeOH > EtOH > *t*-BuOH (fig. 2, 4, tab. 2) se explică, pe de o parte prin diferențele de electronegativitate a solvenților (tabelul 2), iar pe de altă parte prin restricțiile sterice ale intermediarului de reacție (al cărui volum este dependent de mărimea moleculei de solvent - schema 3) în interiorul porilor catalizatorului.

Această ultimă supoziție este susținută de rezultatele obținute în oxidarea Et_2S pe zeoliții TS-1 și Ti-beta (fig. 2, tabelul 2). Pentru Ti-beta, cu porii de 0,7 nm conversiile Et_2S sunt comparabile în cazul celor trei alcooli, în timp ce pentru TS-1 (d_p = 0,55 nm) ordinea este MeOH > EtOH >> *t*-BuOH, fapt ce se explică prin limitările difuzionale (selectivitate de formă) pentru starea de tranziție.



Schema 3

Selectivitatea de formă pentru starea de tranziție poate constitui cauza apariției diferențelor de activitate a catalizatorilor TS-1 și Ti-beta în oxidarea dibutilsulfoxidului (tabelul 3). S-a stabilit prin calcul [58] că diametrul critic al moleculei de sulfoxid este de 0,55 nm, valoare similară cu diametrul porilor pentru TS-1.

Acceptând mecanismul propus în schema 3, se poate explica de ce solvenții aprotici care nu participă la formarea intermediarilor de reacție sunt mai puțin performanți decât cei protici. Mai mult, între solvenții aprotici, cei mai polari sunt mai eficienți (fig. 2,4, tabelul 2).

Este interesant de remarcat faptul că natura solventului influențează și reacția necatalizată (fig. 2). Acest lucru indică o participare a solventului în formarea și stabilizarea structurilor intermediare de reacție ce pot apare chiar în absența catalizatorului.

Așa cum s-a arătat în schema 3, etapa a doua constă în atacul nucleofilului asupra intermediarului cu rol de agent oxidant. Rezultatele experimentale arată că între compușii organici oxidați apar diferențe de reactivitate și anume:

$$\text{Et-S-Et} > \text{CP} > n\text{Bu-SO-}n\text{Bu}$$

Reactivitatea acestor compuși trebuie asociată cu nucleofilicitatea lor, care este dată de perechea de electroni neparticipanți ai atomului de sulf (pentru sulfură de sulfoxid) și electronii π din molecula ciclopentenei. Nucleofilicitatea atomului de sulf din sulfoxid este puternic diminuată de prezența oxigenului (>S-O).

În cazul oxidării sulfoxidului s-a constatat un efect foarte slab al solventului (fig. 3). O posibilă explicație poate fi avansată dacă se consideră etapa limitantă de viteză în schema de mecanism prezentată. În cazul oxidării sulfurii, formarea complexului hidroperoxo, în care solventul este implicat (schema 3) poate fi considerată ca etapă determinantă în cinetica procesului deoarece reactivitatea sulfurii (în etapa b) este foarte mare (reacția are loc chiar în absența catalizatorului, fig. 2). Nu același lucru se întâmplă în oxidarea sulfoxidului, pentru care se consideră că cinetica este controlată de atacul sulfoxidului (etapa b), mai puțin reactiv, asupra complexului Ti-hidroperoxo. Altfel spus, etapa (a)-cu participarea solventului - nu este importantă și, ca urmare, rolul solventului în proces scade, fapt dovedit de rezultatele experimentale.

Se consideră că cele prezentate pot explica în bună măsură rolul pe care solvenții îl au în relațiile de oxidare cu apă oxigenată pe site moleculare redox. Se consideră însă că acest rol este mai complex, știut fiind faptul că solventul intervine și în alte procese, cum ar fi:

- modificarea vitezei de transfer a compușilor organici (reactanți și produse) între faze (organică și apoasă sau lichid-solid);
- modificarea vitezei de transfer a apei oxigenate în porii zeolitului cu titan;
- participă la adsorbția competitivă pe suprafața catalizatorului etc.

Concluzii

Rezultatele experimentale obținute în oxidarea cu apă oxigenată, în prezența solvenților organici, pe zeoliți cu titan ai unor compuși organici permit enunțarea următoarelor concluzii principale:

- catalizatorii TS-1 și Ti-beta sunt activi în oxidarea Et_2S și CP în condiții de reacție foarte blânde;
- în aceste reacții natura solventului este foarte importantă: solvenții protici (alcoolii inferiori) sunt mai performanți decât solvenții aprotici;
- oxidarea sulfoxizilor este, de asemenea, activată de zeoliții cu titan, dar natura solventului este mai puțin importantă;
- mecanismul de reacție, conform căruia solventul poate participa la stabilizarea intermediarilor, este în măsură să explice rezultatele experimentale obținute.

Bibliografie:

1. TARAMASSO, M., PEREGO, G. și NOTARI, B., Brevet SUA, 4.410.501, 1983
2. REDDY, J.S. și KUMAR, R., J. Catal., **130**, 1991, p. 140; Zeolites, **12**, 1992, p. 95
3. DONGARE, M.K., SINGH, P., MOGHE, P.P. și RATNASAMY, P., Zeolites, **11**, 1991, p. 690
4. MIYAMOTO, A., MEDHANAVYN, D. și INUI, T., Appl. Catal., **28**, 1990, p. 89
5. RIGUTTO, M.S. și Van BEKKUM, H., Appl. Catal., **68**, 1991, L1
6. RAO, P.R., RAMASWAMY, A.V. și RATNASAMY, P., J. Catal., **137**, 1992, p. 225
7. RAO, P.R. și RAMASWAMY, A.V., Appl. Catal., **93**, 1993, p. 123
8. FLANIGEN, E.M., LOK, B.M., PATTON, R.L. și WILSON, S.T., Stud. Surf. Sci. Catal., **28**, 1986, p. 103

9. TAPP, N.J., MILESTONE, N.B. și WRIGHT, L.J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, p. 1801
10. RAJIC, N., STOJAKOCIC, D. și KAUCIC, V., Zeolites, **10**, 1990, p. 802
11. DAVIS, M.E., MONTES, C., HATHAWAY, P.E. și GARCES, J.M., Stud. Surf. Sci. Catal., **49**, 1989, p. 559
12. PRASAD, S. și BALAKRISHANAN, I., Catal. Lett., **11**, 1991, p. 105
13. CORMA, A., ESTEVE, P., MARTINEZ, A. și VALENCIA, S.J., J. Catal., **152**, 1995, p. 18
14. Di RENZO, F., GOMEZ, S., FAJULA, F. și TEISSIER, R., Brevet Francais 950943, 1995
15. CORMA, A., NAVARRO, M.T. și PEREZ-PARIENTE, J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, p. 147
16. TANEV, P.T., CHIBWE, M. și PINNAVAIA, J., Nature, **368**, 1994, p. 321
17. NERI, C., ESPOSITO, A., ANFOSSI, B. și BUONOMO, F., Brevet Eur., 100. 119, 1984
18. CLERICI, M.G. și BELLUSSI, G., Brevet Eur. 0 315 247, 0 315 248, 1989
19. TATSUMI, T., NAKAMURA, M., YUASA, K. și TOMINAGA, H., Chem. Lett., 1990, p. 297
20. HUYBRECHTS, D.R.C., De BRUYKER, L. și JACOBS, P.A., Nature, **345**, 1990, p. 240
21. CLERICI, M.G., BELLUSSI, G. și ROMANO, U.J., Catal., **129**, 1991, p. 159
22. CLERICI, M. și INGALLINA, P., J. Catal., **140**, 1993, p. 71
23. SATO, T., DAKKA, J. și SHELDON, R.A., Stud. Surf. Sci. Catal., **84**, 1994, p. 1853
24. CORMA, A., CAMBLOR, M.A., ESTEVE, P., MARTINEZ, A. și PEREZPARIENTE, J., J. Catal., 1994, p. 151
25. KRAUSHAAR, B. și van HOOF, J.H.C., Catal. Lett., **1**, 1988, p. 440
26. SHELDON, R.A., Stud. Surf. Sci. Catal., **55**, 1990, p. 1
27. THANGARAJ, A., KUMAR, R. și RATNASAMY, P., J. Catal., **131**, 1991, p. 294
28. TUEL, A., MOUSSA-KHOUZAMI, S., BEN TAARIT, Y. și NACCACHE, C., J. Mol. Catal., **68**, 1991, p. 45
29. HUYBRECHTS, D.R.C., VAESEN, I., LI, X. și JACOBS, P.A., Catal. Lett., **8**, 1991, p. 237
30. NOTARI, B., Catal. Today, **18**, 1993, p. 163
31. RAMASWAMY, A.V., SIVASANKER, S. și RATNASAMY, P., Microporous Materials, **2**, 1994, p. 451
32. CLERICI, M.G. și BELLUSSI, G., Brevet Italia 214 92A, 1989
33. CLERICI, M.G., Appl. Catal., **68**, 1991, p. 249
34. REDDY, J.S., SIVASANKER, S. și RATNASAMY, P., J. Mol. Catal., **79**, 1991, p. 335
35. KHNOUW, C.B., DARTT, C.B., LABINGER, J.A. și DAVIS, M.E., J. Catal., **149**, 1994, p. 195
36. FU. H. și KALIAGUINE, S., J. Catal., **148**, p. 540
37. MARCHAL, C., TUEL, A. și BEN TAARIT, Y., Stud. Surf. Sci. Catal., **78**, 1993, p. 669
38. THANGARAJ, A., KUMAR, R. și RATNASAMY, P., Appl. Catal., **57**, 1990, p. L1
39. KUMAR, P., KUMAR, R și PANDEY, B., J. Indian Inst. Sci., **74**, 1994, p. 293
40. ESPOSITO, A., TARAMASSO, M., NERI, C. și BUONOMO, F., Brevet SUA 2 116974, 1985
41. RAMASWAMY, A.V. și SIVASANKER, S., Catal. Lett., **22**, 1993, p. 239
42. TUEL, A., Zeolites, **15**, 1995, p. 236
43. TONTI, S., ROFFIA, P., CESANA, A., MANTEGAZZA, M.A. și PADOVAN, M., Brevet Eur. 0 141 475, 1988
44. TONTI, S., ROFFIA, P., CESANA, A., MANTEGAZZA, M.A. și PADOVAN, M., Bervet Eur., 0 314 147, 1989
45. REDDY, J.S. și JACOBS, P.A., J. Chem. Soc., Perkin Trans-I, 1993, p. 2665
46. GONTIER, S. și TUEL, A., APpl. Catal. A, **118**, 1994, p. 173
47. SELVAM, T. și RAMASWAMY, A.V., Catal. Lett., **31**, 1995, p. 103
48. GONTIER, S. și TUEL, A., J. Catal., **157**, 1996, p. 124
49. ESPOSITO, A., NERI, C. și BUONOMO, F., Berevt SUA 4 480 135, 1984
50. KRAUSHAAR, B. și van HOOF, J.H.C., Catal. Lett., **1**, 1988, p. 81
51. van der POL, A.J.H.P. și van HOOF, J.H.C., Appl. Catal. A, 106, 1993, p. 97
52. MASPERO, F. și ROMANO, U., J. Catal., **146**, 1994, p. 476
53. CORMA, A., ESTEVE, P. și MARTINEZ, A., Appl. Catal. A., 143, 1996, p. 87
54. REDDY, R.S., REDDY, J.J., KUMAR, R. și KUM AR, P., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, p. 84
55. HULEA, V., MOREAU, P. și Di RENZO, F., J. Mol. Catal.,**111**, 1996, p. 325
56. HULEA, V. și MOREAU, P., J. Mol. Catal., **113**, 1996, p. 499
57. HULEA, V., MOREAU, P. și Di RENZO, F., Stud. Sci. Catal., **108**, 1997, p. 361
58. MOREAU, P., HULEA, V., GOMEZ, S., BRUNEL, D. și Di RENZO, F., Appl. Catal. A., **155**, 1997, p. 253
59. HULEA, V., DUMITRIU, E., PATCAS, F., ROPOT, R., GRAFFIN, P. și MOREAU, P., Appl. Catal., sub tipar
60. GEOBALDO, F., BORDIGA, S., SECCHINA, A., GIAMELLO, E., LEOFANTI, G. și PETRINI, G., Catal. Lett., **16**, 1992, p. 109
61. PORTELLI, M. și SORANZA, B., Ann. Chim., **52**, 1962, p. 1280
62. FURUKAWA, N., KONNO, Y., TSURUOKA, H., FUJIHARA, H. și OGAWA, S., Chem. Lett., 1989, p. 1501

Intrat în redacție: 18 XIII 1997

MIRELA GHEORGHIȘOR

Studiul condițiilor de obținere a compusului ternar Li_3BN_2 din sistemul Li-B-N

C.Z.: 661.55

This paper proposes to present the possibility of ternary compound Li_3BN_2, synthesis at temperatures between 1073-1100K, and pressures between 10-70 MPa, in argon atmosphere and characterization of the product obtained by: a) X-ray difraction; b) transmission spectrum in IR; c) elementary chemistry analysis; d) density measurements; e) granulometric analysis.

Nitrura de bor (BN) există sub două forme alotropice asemănătoare celor ale carbonului:

- BN cubică, obținută prin metode la presiuni foarte mari (izostatică) ca și în cazul diamantului, cu care BN cubică este izostructurală;
- BN hexagonală, izostructurală grafitului, obținută prin diverse reacții de sinteză, se obține mult mai ușor decât cea cubică.

În general există două metode de obținere a nitrurii de bor cubice:

1. sinteza nitrurii de bor în stare de cristalizare dorită (respectiv cubică) la temperatură și presiune ridicată;
2. sinteza nitrurii de bor cubice prin transformarea de fază a nitrurii de bor hexagonale în prezență de catalizatori.

Deoarece la sinteza directă a nitrurii de bor cubice din nitrura de bor hexagonală este necesară o presiune mai mare de 11 GPa se impune utilizarea unor catalizatori pentru micșorarea condițiilor de lucru.

Scopul lucrării este studiul sintetizării compusului ternar Li_3BN_2 care facilitează transformarea de fază a nitrurii de bor cubică prin micșorarea temperaturii și a presiunii de lucru.

În sistemul Li_3N-BN la temperaturi și presiuni ridicate pot coexista fazele de BN cubică și Li_3BN_2.

Diagrama P-T pentru acest compus Li_3BN_2, prezentată în figura 1, arată că BN cubică nu se formează când compusul Li_3BN_2 se topește sau se descompune. Se constată că atunci când se lucrează în exces de BN hexagonală, respectiv: 53% moli BN și 47% moli Li_3N din soluție precipită BN cubică. La p=55kbarri, sistemul Li_3BN_2-BN are un eutectic de 6% BN la 1610°C (fig. 2) iar limita BN cubice în regiunea lichidă este de 1750°C.

În figura 3 se prezintă o serie de curbe P-T care definesc regiunea de stabilitate pentru BN cubică în condiții diferite:

I - curba transformării directe prezentată de Bundy și Wentorf;
II - curba de topire Li_3BN_2;
III- curba solidus în sistemul Li_3BN_2-BN;
IV - aria de creștere catalitică;
V - limita scăzută de temperatură a BN cubică crescută.

Ing. MIRELA GHEORGHIȘOR, S.C. MATPUR S.A.

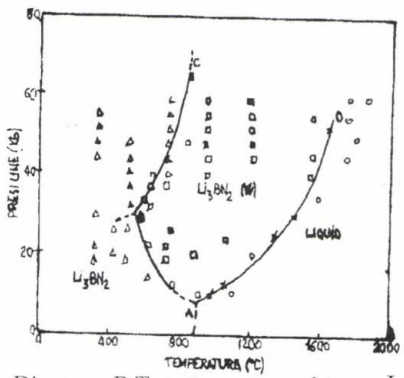


Fig. 1. Diagrama P-T pentru compusul ternar Li_3BN_2

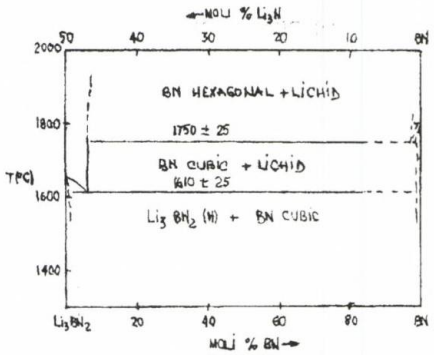


Fig. 2.Sistemul Li_3BN_2-BN

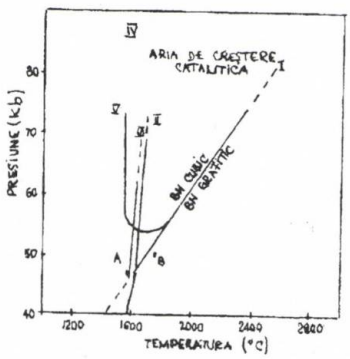


Fig. 3. regiunea de stabilitate pentru BN cubică în condiții diferite

Tabelul 1
CARACTERISTICI MATERII PRIME

Materia primă	Forma de prezentare	Puritate	Proveniență	Alte caracteristici
Nitrura de bor hexagonală (BN)	pulbere	98,5%	Gemania	54,5% azot 43% bor diametrul median 5μm
Nitrura de litiu pulbere (Li_3N)	pulbere	94%	Firma Johnson Matthey	-

Tabelul 1
TRĂSĂTURI SPECIFICE SINTEZELOR EFECTUATE

Compus	Raport stoechiometric	Temperatura, K	Timp , min	Presiunea, MPa	Instalația
Li_3BN_2	BN_h:LiN=1:1,1	1073 1100	30 45	50 10	ASTRO-3506 TDK-40
Li_3BN_2	BN_h:LiN=1:1,1	1073	30	40	ASTRO-3506
Li_3BN_2	BN_h:LiN=1:1,1	1073	30	70	ASTRO-3506
Li_3BN_2	BN_h:LiN=1:1,1	1073	30	70	ASTRO-3506
Li_3BN_2	BN_h:LiN=1:1,1	1073	20	70	ASTRO-3506
Li_3BN_2	BN_h:LiN=1:1,1	1073	20	50	ASTRO-3506

Partea experimentală

Materiile prime utilizate pentru obținerea compusului ternar Li_3BN_2 sunt prezentate în tabelul 1.

Pentru realizarea unei omogenizări cât mai bune amestecul de pulberi, cântărit în raport stoichiometric corespunzător, a fost trecut de 5-10 ori prin sită standardizată de 160 μm.

Probele utilizate pentru determinări experimentale au fost de câte 10 g amestec și au fost introduse în matrițe sau creuzete din grafit.

În toate cazurile sinteza și răcirea produșilor de reacție se efectuează în atmosfera de argon. Alte trăsături specifice fiecărei sinteze efectuate sunt prezentate în tabelul 2.

După cum se remarcă din tabelul 2 compusul ternar Li_3BN_2 s-a sintetizat la temperaturi cuprinse între 1073-1100 K și presiuni cuprinse între 10-70 MPa în atmosfera de argon.

Tratamentele termice au fost făcute într-o instalație cu atmosferă controlată tip TDK-40 și într-o instalație de presare la cald tip ASTRO-3506.

Analizele de difracție de raze X au fost efectuate cu ajutorul aparatului DRON-3.

Pentru determinarea distribuției granulometrice a pulberilor s-a utilizat un analizor granulometric cu laser AGL 02 tip IAUC.

Spectrele IR au fost obținute cu un aparat de tipul Perkin-Elmer.

Rezultate și discuții

Structura produșilor de reacție Li_3BN_2 sub formă de pulbere obținută în condițiile prezentate în tabelul 2, a fost analizată cu ajutorul difracției de raze X.

Datele ASTM ale materiilor prime și ale produsului de reacție sunt prezentate în tabelul 3.

Din rezultatele obținute experimental se deduce că Li_3BN_2 nu reprezintă un simplu amestec al materiilor prime, ci reprezintă o substanță cu structură nouă.

Spectrele IR ale compusului ternar Li_3BN_2 sunt deosebite în mod evident de spectrele în IR ale compușilor inițiali. În mod special se semnalează lipsa benzilor de absorbție în domeniul 1600, 810 cm^{-1} care corespund BN hexagonală.

Datele spectroscopiei de IR sunt prezentate în tabelul 4.

În spectrul IR al compusului ternar Li_3BN_2 s-a remarcat absorbția stabilită la 16675, 975 și 605 cm^{-1} pentru grupul (BN_2^{3-}) așa cum rezultă și din datele de literatură.

Tabelul 3

DATE ASTM PENTRU BN HEXAGONALĂ, Li_3N_2 ȘI Li_3BN_2

BN, d(A)	BN, I/I_1	Li_3N,d(A)	Li_3N, I/I_1	Li_3BN_2 teoretic, d(A)	Li_3BN_2 teoretic, I/I1	Li_3BN_2 practic, d(A)	Li_3BN_2 practic, I/I1
3,33	100	4,874	100	3,82	60	3,73	60
2,16	80	3,158	83	3,52	80	3,46	80
2,06	60	1,824	45	2,823	100	2,78	100
1,82	80	1,651	30	2,637	80	2,67	80
1,67	60			2,067	100	2,04	80
1,25	60			1,642	100	1,63	100
1,17	60			1,554	60	1,54	60

Tabelul 4

SPECTRE IR

BN		Li_3N	Li_3BN_2
400	790	-	-
900	1390	900	-
1750-2100		1100	1662
2300		1400	1737

Tabelul 5

REZULTATE ALE ANALIZEI CHIMICE ELEMENTARE

Compus	Litiu, % teoretic	Litiu, % practic	Bor, % teoretic	Bor, % practic
Li_3BN_2-1	34,9	34,0	18,1	17,5
Li_3BN_2-2	34,9	34,1	18,1	17,8
Li_3BN_2-3	34,9	34,3	18,1	17,6
Li_3BN_2-4	34,9	34,8	18,1	17,9

Tabelul 6

DETERMINAREA DENSITĂȚII

Materii prime și compus	Densitate teoretică, ρt, gcm^{-3}	Densitate experimentală, ρ exp, gcm^{-3} (valoare medie)
$BN_{hexagonală}$	2,25	2,25
Li_3N	1,38	1,39
Li_3BN_2	1,75	1,76

Rezultatele analizei chimice elementare pentru Li_3BN_2 sunt prezentate în tabelul 5.

De menționat modul de determinare a elementelor:

- conținutul de litiu a fost stabilit prin emisie în plasmă;
- conținutul de bor a fost determinat cu Mannitol;
- conținutul de azot a fost determinat prin diferența (restul până la 100).

Din datele prezentate în tabelul 5 se remarcă o abatere de până la 2% fapt ce se încadrează în eroarea metodei de analiză.

Măsurarea densității compusului ternar Li_3BN_2 s-a făcut picnometric în toluen.

În tabelul 6 sunt prezentate rezultatele măsurătorilor experimentale și se remarcă faptul că valoarea teoretică se verifică prin valoarea măsurată experimental.

Prin analiza granulometrică s-a determinat un diametru median de 5-6 μm al particulelor .

Concluzii

S-au pus în evidență posibilitățile de sinteză a compusului ternar Li_3BN_2 la temperaturi cumprinse între 1073-1100 K și presiuni cuprinse între 10-70 MPa în atmosfera de argon, precum și caracterizarea produsului obținut prin:

- analiză de difracție de raze X;
- spectre de transmisie în IR;
- analiza chimică elementară;
- măsurarea densității;
- analiza granulometrică.

Bibliografie

1. De VRIES, R.C. și FLEISCHER, J. of Crystal Growth, 13/14, 1972, p. 88
2. POLLARD, H.F., Sound wavws in solids, (Pion Press, Amsterdam), 1997
3. GHEORGHIȘOR, M. și alții, Echilibrul transformării de fază, BN wurtzit-BN sfalerit, 1994
4. GHEORGHIȘOR, M. și alții, Obținerea de compuși ternari și cuaternari utilizați la sinteza nitrurii de bor cu structura cristalină cubică, Rev. Chim. (București), nr. 6, 1995, p. 384
5. GHORGHIȘOR, M. și BUDA, M., Ternary Compound Li_3BN_2 Used for high Performance Ceramic, Conferința națională de materiale Noi, 1995

Intrant în redacție: 23 VIII 1995

FIAMMETTA KORMOS

Cronopotențiometrie pe electrod plan de SnO_2

C.Z.: 541.13

The chronopotentiometric study of $K_3[Fe(CN)_6]$ reduction on SnO_2 flat electrode was meant at investigating the effect of the SnO_2 film production conditions (mechanic atomization, reactive vapourization) as well as that of the support electrolyte nature (KCl 1M, $NaClO_4$ 1M, buffer solution of pH 6.88). To characterize the redox reaction reversibility, the W.H Reinmuth's criteria were applied. It was established that on the flat SnO_2 electrode, based on a SnO_2 film obtained by reactive vapourization (having a better conductivity) and in the presence of the $NaClO_4$ 1M support electrolyte, the redox system maintains its reversibility up to the concentration level of 5.10^{-3} M.

Proprietățile electrochimice ale filmului de SnO_2 foarte apropiate de cele ale platinei, sunt premisele utilizării acestuia ca senzor amperometric [1-4], respectiv ca senzor potențiometric [5-8].

Literatura prezintă sistemul redox $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ ca fiind reversibil pe electrodul de platină până la nivelul de concentrație 5.10^{-4} M, indiferent de natura electrolitului suport, respectiv metodă de investigare. Pe electrodul plan de SnO_2 la concentrația sub 10^{-2} M, sistemul prezintă cvasireversibilitate [4].

Pentru a urmări efectul condițiilor de realizare a filmului de SnO_2, respectiv a naturii electrolitului suport asupra comportării sistemului redox, s-a întreprins un studiu cronopotențiometric pe electrod plan de SnO_2.

Partea experimentală

Electrozii de SnO_2 sunt de tip pastilă cu ϕ = 0,5 cm. Au la bază filme de SnO_2 pe suport de sticlă, realizate prin pulverizare mecanică (electrozi de tip A), respectiv prin evaporare reactivă (electrozi de tip B) [4,8]. În ambele cazuri nivelul de dopaj este 4,4% molare de Sb^{3+} (în amestecul de pornire).

Montajul electric utilizat este cel prezentat în [4].

S-au preparat trei seturi de soluții de $K_3[Fe(CN)_6]$ (din substanță p.a., în domeniul de concentrație 10^{-1}...$5*10^{-4}$ M), folosind electrolit suport diferit: KCl 1M, $NaClO_4$ 1M și soluție tampon de *p*H=6,88 (pe bază de fosfat).

Rezultate și discuții

Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în figurile 1 și 2. Timpul de tranziție (τ) s-a determinat prin metoda grafică a lui W.H. Reinmuth [9]. Valorile lui $i*\tau^{1/2}/c$ fiind constante, se confirmă un regim de difuzie liniară.

Dr. FIAMMETTA KORMOS, Institutul de Chimie "Raluca Ripan", Cluj-Napoca

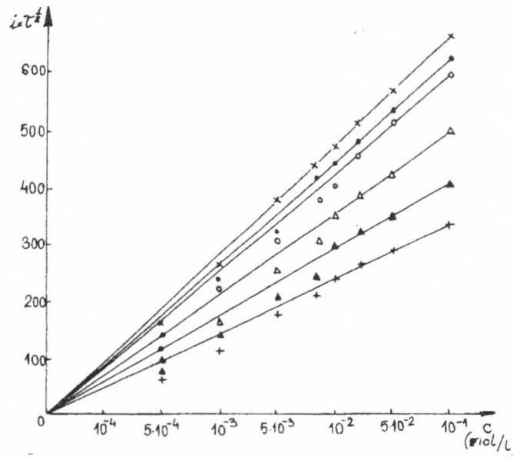


Fig. 1. Reprezentarea rezultatelor verificării criteriului *a*, în prezența diferiților electroliți suport. Electrod SnO_2 de tip A: (o)-$NaClO_4$ (▲)-KCl; (+)-soluție *p*H=6,88; electrod SnO_2 de tip B: (x)-$NaClO_4$ (●)-KCl, (Δ)-soluție *p*H=6,88

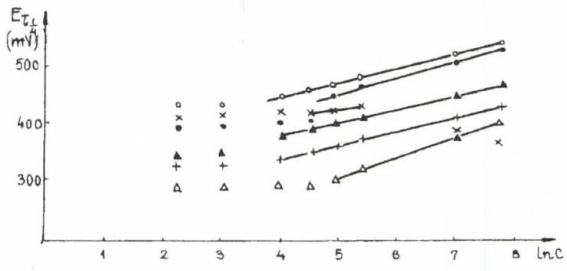


Fig. 2. Reprezentarea rezultatelor verificării criteriului b, în prezența diferiților electroliți suport. Electrod SnO_2 de tip A: (o)-$NaClO_4$ (▲)-KCl; (+)-soluție *p*H=6,88; electrod SnO_2 de tip B: (x)-$NaClO_4$ (●)-KCl, (Δ)-soluție *p*H=6,88

Pentru a verifica reversibilitatea sistemului redox s-au folosit criteriile stabilite de W,H. Reinmuth [9]:

a) i . $\tau^{1/2}$ este funcție liniară de c, cu interceptul în zero (fig. 1).

b) $E_{\tau/4}$ este independent de ln *c*. Cu cât dependența lui $E_{\tau/4}$ de ln *c* devine mai liniară, cu atât sistemul este mai ireversibil (fig. 2).

S-a observat că indiferent de condițiile experimentale, la concentrații peste 2.10^{-2} M sistemul este reversibil, iar sub 5.10^{-3}M devine ireversibil. Gradul de reversibilitate al sistemului $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ s-a dovedit dependent de condițiile de realizare a filmului SnO_2 și de natura electrolitului suport numai în domeniul de concentrație 2.10^{-2} - 5.10^{-3} M.

Rezultatele verificării reversibilității prin cele două condiții (a și b) concordă (tabelul 1). S-a constatat că în cazul electrozilor de SnO_2 de tip B, reversibilitatea sistemului se păstrează și la nivele de concentrații mai scăzute. Acest comportament se atribuie numărului sporit de purtători de sarcini în filmul de SnO_2 de tip B, față de tip A [8].

S-a observat că natura electrolitului suport afectează semnificativ nivelul de concentrație până la care sistemul se comportă reversibil. În cazul electrolitului de KCl 1M, față de cele constatate în [5,6], sistemul a funcționat reversibil și la nivelul de 8.10^{-3} M. O îmbunătățire și mai accentuată s-a observat în prezența $NaClO_4$ 1M: reversibilitatea s-a conservat și la concentrația de 5.10^{-3}M. De altfel efectul pozitiv al $NaClO_4$ a fost semnalat și de alți cercetători [1].

Tabelul 1

NIVELELE DE CONCENTRAȚIE (M) DE $K_3[Fe(CN)_6]$ PÂNĂ LA CARE SE MENȚINE REVERSIBILITATEA SISTEMULUI, DUPĂ CRITERIILE LUI W.H. REINMUTH (a ȘI b)

Electrolit suport	Criterii de verificare			
	a		b	
	Electrod A	Electrod B	Electrod A	Electrod B
$NaClO_4$	2.10^{-2}	5.10^{-3}	5.10^{-2}	5.10^{-3}
KCl	10^{-2}	8.10^{-3}	2.10^{-2}	8.10^{-3}
pH=7	10^{-2}	10^{-2}	2.10^{-2}	10^{-2}

La scăderea concentrației fericianurii între 5.10^{-3} și 8.10^{-3}M, sistemul s-a comportat cvasireversibil, pe ambele tipuri de electrod. La micșorarea concentrației sub 5.10^{-3}M, sistemul a devenit ireversibil. Fenomenul este în acord și cu cele observate la studiul voltametric pe electrod de SnO_2 [4].

Concluzii

Studiul efectuat arată că în cazul utilizării electrodului plan de SnO_2 de tip B, realizat pe baza unui film de SnO_2 obținut prin evaporarea reactivă, sistemul $K_3[Fe(CN)_6]/K_4$ $[Fe(CN)_6]$, în prezența electrolitului suport $NaClO_4$ 1M, este reversibil și la nivelul de concentrație de 5.10^{-3} M.

Bibliografie

1. HECKNER, K.H. și MÜLLER, I.F., Z. Phis. Chem., **261**, 1990, p. 585
2. GRUENDLER, P. și BOETTGER, T., Chem. Anal., **25**, 1980, p. 1089
3. UCHIDA, J. și TOSHIMA, S., J. Appl. Electrochem., **9**, 1979, p. 647
4. KÉKEDY, L. și KORMOS, F., Studia Univ. "Babeș-Bolyai", Chemia **XXI**, nr. 1, 1986, p. 7
5. KUWANA, T., DARLINGTON, R.K. și LEEDY, D.W., Anal. Chem., **36**, 1964, p. 2023
6. ELLIOT, O., ZELLMER, O.L. și LAITINEN, H.A., J. Electrochem. Soc., **117**, 1970, p. 1343
7. KÉKEDY, L. și KORMOS, F., Talanta, **26**, 1979, p. 584
8. KORMOS, F., Symphosium for Electrochemical Sensors, Ungaria, 1984
9. KÉKEDY, L., Senzori electrochimici metalici și ionselectivi, Ed. Academiei R.S.R., București, 1987, p. 130, 136

Intrat în redacție: 7 V. 1997

recenzie

O carte utilă: CHIMIE ANALITICĂ. Aplicații. Partea I

La ***Editura Quo Vadis din Cluj-Napoca*** a apărut primul volum de "**Chimie analitică. Aplicații**" al colectivului **Teodor Hodișan, Iovanca Haiduc, Horia Naşcu și Claudia Cimpoiu.**

Lucrarea se adresează celor care studiază ingineria chimică sau chimia, cum ar fi în primul rând studenților de la facultățile cu profil de chimie, cât și tuturor studenților, care studiază cursuri de chimie anorganică sau generală de la facultățile de farmacie, geologie, fizică, biologie. Unele capitole, cum ar fi cel despre concentrațiile soluțiilor, sunt accesibile și elevilor de liceu, în special celor care se pregătesc pentru concursuri.

Chimiștii și inginerii chimiști vor găsi în această carte un bun mijloc de a se menține "în formă".

Structura lucrării se axează pe 7 capitole: 1. Soluții; 2. Echilibrul acido-bazic; 3. Echilibrul de complexare; 4. Echilibrul redox; 5. Echilibrul de precipitare; 6. Separarea prin extracție; 7. Metode cromatografice.

Fiecare capitol începe cu o scurtă expunere teoretică, fiind urmată de exemple rezolvate, pentru o mai bună înțelegere a modului de abordare a problemelor. În încheierea fiecărui capitol se propun probleme noi, a căror rezolvare este dată la sfârșitul cărții.

În total volumul cuprinde 139 de exemple și 333 de probleme, adică în total 472 de probleme rezolvate, dintre care 49 la capitolul despre soluții și 93 la cel despre echilibrul acido-bazic, capitole de importanță deosebită și pentru elevi.

Modul de expunere este clar, iar exemplele și problemele propuse sunt alese, încât să acopere marea majoritate a cazurilor întâlnite în practică.

Pentru o mai ușoară orientare în volum, începutul fiecărei pagini impare conține titlul capitolului. Se uzează în mod rațional de litere aldine, pentru a scoate în evidență nu numai titlurile, cât și rezultatul problemelor care servesc drept exemple. Acolo unde este necesar, pentru o mai bună înțelegere lucrarea este ilustrată cu grafice.

Cartea prezentată contribuie la perfecționarea specialiștilor și a viitorilor specialiști, de aceea o recomandăm cu căldură cititorilor.

Prof. dr. Gavril Niac

ALECSANDRU PAVEL

Reabilitarea sistemului tubular colector din aluminiu al cold-box-ului unei instalații de piroliză a hidrocarburilor

I. Analiza numerică

C.Z.: 66.092

The tubular collecting aluminium system of the cold box in a pyrolisis unit was affected by the local presence of some geometrical distorsions. The numerical analysis regarding the corresponding availability of the bearing capacity was substantiated and worked out. The main numerical results are evidentiated, analized, interpreted and discussed.

Într-o primă etapă, calendaristic aflată la aproximativ zece ani de exploatare tehnologică industrială normală, sistemul tubular colector - din aluminiu - al cold-box-ului unei instalații de piroliză a hidrocarburilor a fost afectat de prezenta locală a unor distorsiuni geometrice (fig. 1). Analizându-se documentația tehnică privind colectorul respectiv și examinându-se in situ starea de ansamblu a sistemului tubular corespunzător, în principal au rezultat următoarele [1]:

1) materialele de bază (aliaje de aluminiu), aflate în operă, au compoziția chimică din tabelul 1 și prezintă caracteristicile mecanice și elastice care se redau în tabelul 2;

2) structural, colectorul în cauză are configurația constructivă din figura 1, prezentând distorsiuni geometrice locale, respectiv zone aplatisate între ștuțurile reciproc opuse;

3) cea mai accentuată aplatisare, denumită zona "A" în figura 1, are configurația geometrică și profilogramele care se redau în figura 2, prezentând o extindere transversală (circumferențială) de $2L_o$=150 mm (deci L_o=75 mm) și o "prăbușire" (săgeată) de h_{max}-13 mm;

4) parametrii corespunzători exploatării tehnologice normale a colectorului dat sunt: p=3,5...5,0 bar - presiunea manometrică de lucru și t = -70°C - temperatura tehnologică de lucru; mediul tehnologic - gaze lichefiate (metan, etan ș.a.); $p_{\hat{i}}$ = 8,8 bar - presiunea de încercare (testare);

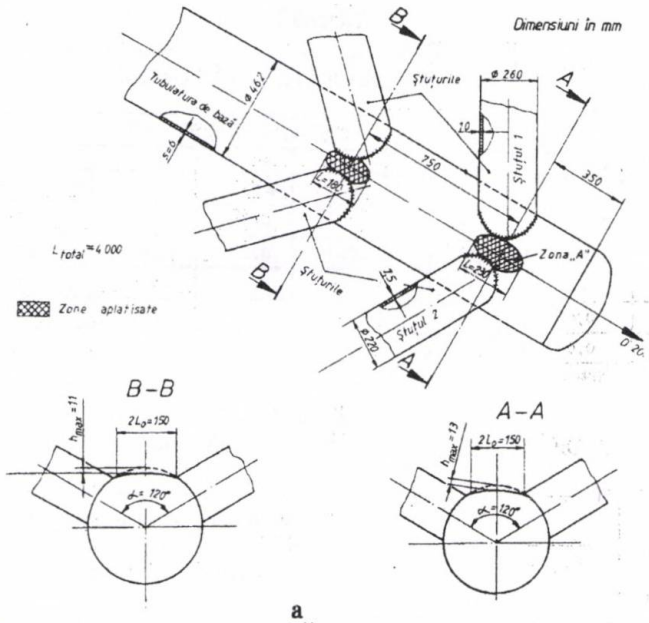
5) dimensiunile de bază D_e x s sau d_e x s_c, în mm, sunt (fig. 1,a): 462 x 6 mm - pentru tubulatura magistrală a colectorului; 260 x 10 mm - pentru ștuțul 1 și 220 x 7,5 mm - pentru ștuțul 2, peste tot adaosurile s_a de grosime (pentru coroziune, eroziune etc.) fiind nule (deci s_a = 0);

6) nu se cunosc date certe privind calitatea sudurilor, ceea ce obligă la adoptarea unor valori subunitare (φ < 1,00), dar corespunzătoare, ale coeficientului de rezistență al sudurilor respective;

7) examinările nedistructuctive (cu lichide penetrante —> LP) efectuate și încercarea de presiune corespunzătoare nu au evidențiat defecte de tip fisură în suduri, în ZIT-ul sudurilor și în zonele aplatisate, respectiv în câmpurile afectate de distorsiuni geometrice ale tubulaturii magistrale a colectorului; alte defecte de material sau/și de construcție, care să afecteze determinant disponibilitatea de capacitate portantă, de asemenea nu au fost constatate;

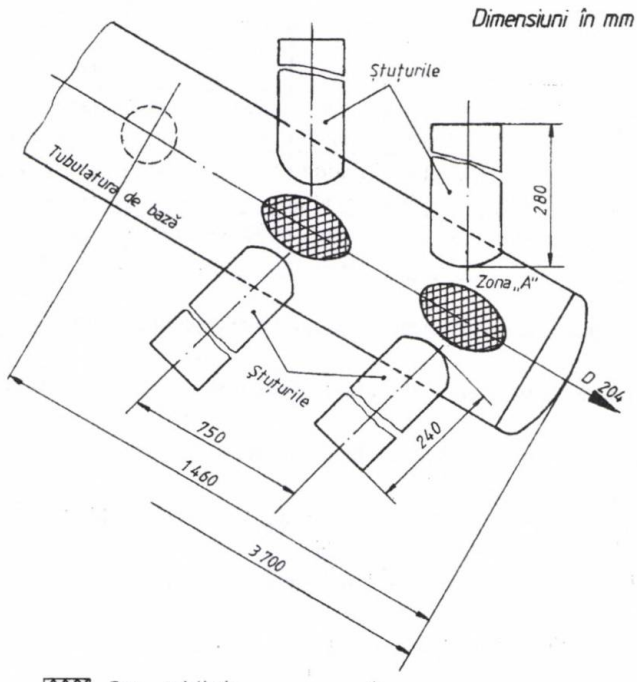
8) între valorile *normate* ale caracteristicilor elastomecanice ale materialelor de bază puse în operă și cele *reale* ale acelorași caracteristici, determinate la temperatură normală (20°C), diferențele sunt

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Universitatea "Petrol și Gaze" din Ploiești



a

Fig. 1. Schematizarea structurală a sistemului tubular colactor, din aluminiu, al cold-box-ului unei instalaţii de piroliză a hidrocarburilor; a- schematizarea structurală



b

Fig. 1. Schematizarea structurală a sistemului tubular colactor, din aluminiu, al cold-box-ului unei instalaţii de piroliză a hidrocarburilor; b-unele detalii dimensionale

apreciabile - cu peste 80% pentru σ_c, cu circa 13% pentru σ_r şi cu peste 47% pentru δ_5, în cazul tubulaturii magistrale (tab. 2), în favoarea caracteristicilor de material reale.

Ca urmare, au fost stabilite următoarele premise ale efectuării studiului privind disponibilitatea de capacitate portantă a colectorului cold-box afectat de distorsiuni geometrice:

$$- p \in [1; 10] \text{ bar}; s_a = 0{,}0 \text{ mm}; \varphi < 1{,}0;$$

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A MATERIALULUI DE BAZĂ (ALIAJ DE ALUMINIU) AL COMPONENTELOR COLECTORULUI COLD-BOX

Documentul sau lotul de referință		Compoziția chimică, în %							
		Cu	Si	Mn	Fe	Ti	Cr	Mg	Ni
Norme tehnică		≤0,100	≤0,350	0,20...0,60	≤0,50	≤0,200	0,05...0,30	3,80...4,60	≤0,200
Lotul nr....	4 309	0,028	0,180	0,50	0,30	0,020	0,11	4,05	0,038
	5 072	0,040	0,180	0,27	0,22	0,008	0,16	4,33	0,060
	5 199	0,030	0,120	0,36	0,26	0,030	0,13	4,34	0,060
	5 214B	0,040	0,160	0,45	0,32	0,040	0,13	4,34	0,040
	5 220	0,016	0,220	0,30	0,33	0,014	0,13	3,97	0,060

Observație: Restul, de până la 100%, îl reprezintă aluminiul (Al).

Tabelul 2

CARACTERISTICILE DE MATERIAL (ALIAJ DE ALUMINIU) ALE COLECTORULUI COLD-BOX

Lotul de referință (tab. 1)	Componenta colectorului (fig. 1)	Caracteristicile de material la temperatură normală					
		Limita tehnică de curgere R_c= $R_{p0,2}=\sigma_c=\sigma_{0,2}$, N/mm^2		Rezistenta la rupere $R_m=\sigma_r$, N/mm^2		Lungirea specifică la rupere, $A_5=\delta_5$, %	
		Valori normate	Valori reale	Valori normate	Valori reale	Valori normate	Valori reale
4 309	Tubulatura de bază	109,80 (11,2)	198,09 (20,2)	250,06 (25,5)	282,43 (28,8)	17	25,0
5 072	Ștuțul 2	100,02 (10,2)	141,21 (14,4) 172,59 (17,6)	240,26 (24,5)	254,97 (26,0) 286,35 (29,2)	12	28,5 16,4
5 199	Ștuțul 1	100,02 (10,2)	119,64 (12,2) 157,88 (16,1)	240,26 (24,5)	247,12 (25,2) 233,39 (23,8)	12	27,5 32,6
5 214B	Ștuțul 2	100,02 (10,2)	120,62 (12,3) 146,11 (14,9)	240,26 (24,5)	279,48 (28,5) 277,52 (28,3)	12	20,0 20,0
5 220	Ștuțul 1	100,02 (10,2)	117,67 (12,0) 118,66 (12,1)	240,26 (24,5)	244,18 (24,9) 235,35 (24,0)	12	23,9 27,3

- prezență de efecte concentratoare locale, ca urmare a existenței ștuțurilor de tipurile 1 și 2, deci $K > 1,00$;

- prezență de "slăbire" a peretelui tubulaturii magistrale, ca urmare a practicării de orificii pentru ștuțuri, deci $\psi < 1,00$;

- prezență de efecte amplificatoare locale de tensiuni mecanice, ca urmare a existenței zonelor aplatisate de tipul "A" (fig. 1, 2), deci $y > 1,00$

- neglijare a influenței temperaturilor $t < 0^oC$ asupra comportării materialelor de bază puse în operă, aceasta fiind favorabilă în cazul aliajelor de aluminiu;

- neglijare a efectelor favorabile ale calibrării tubulaturii magistrale a colectorului în circumstanțele presurizării sale interioare;

- conjugare a efectelor de ștuț izolat cu cele ale zonei aplatisate de tipul "A" (fig. 1, 2), respectiv cu cele ale celei mai accentuate distorsiuni geometrice (fig. 2);

- considerare - în alternativă - a caracteristicilor elastomecanice minime, normate și reale, respectiv a caracteristicilor elastomecanice normate și reale care corespund temperaturii normale (20°C).

Fundamentarea și elaborarea unei metode de analiză numerică privind disponibilitatea de capacitate portantă

În general, structurile cilindrice de tipul *colectoarelor tubulare* sunt echipate cu un număr mare de *ștuțuri* și/sau racorduri (mai rar) dispuse laolaltă, *apropiat sau foarte apropiat*, pe o *aceeași (singură)* sau mai multe *generatoare*. Dată fiind această realitate practică, Decock [2-4] a procedat la testarea experimentală - prin oboseală mecanică în regim de presurizare interioară ondulant variabilă cu $p_{min}p_{max}$= = 0,1 - a unor modele de colectoare din oțel (cu $\sigma_t=R_m$=350...450 N/mm^2, $\sigma_c=\sigma_{0,2}=R_{p\,0,2}$=240 N/mm^2 și

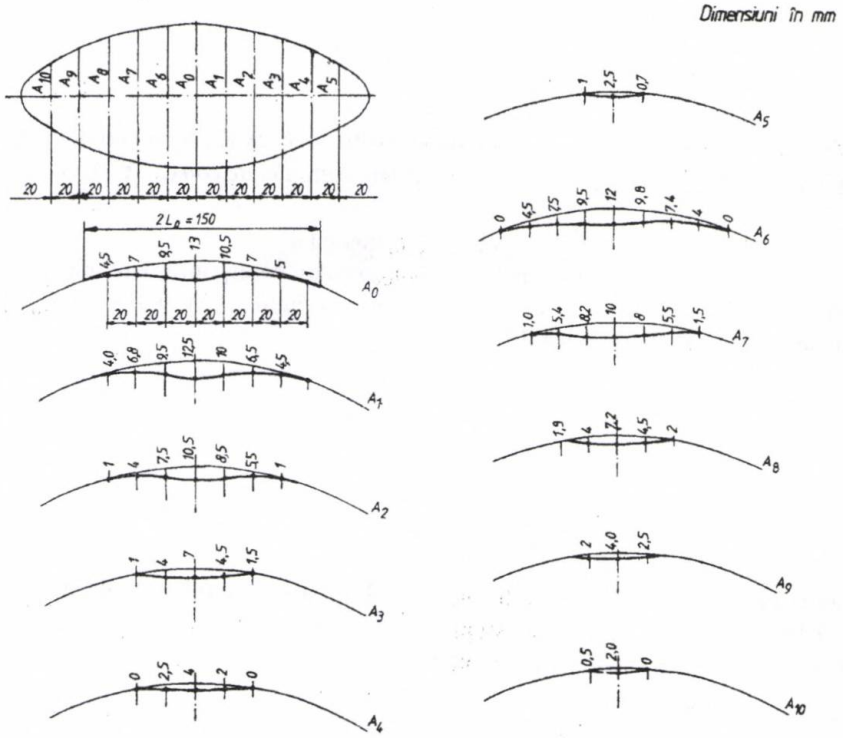


Fig. 2. Profilogramele aplatisării din zona "A" (fig. 1)

$\delta_5=A_5=25\%$, respectiv cu $d_m/D_m=0{,}201...1{,}000$, $D_m/s=20{,}111...23{,}213$ și $s_c/s=0{,}500...1{,}000$) prevăzute cu:

a) componente *singulare* de tip ștuț asa-zise în amplasament izolat, cu diferite variante constructive ale soluției tehnice de joncționare cu corpul tubular de bază (fig. 9.1 și tab. 9.1 în [5]);

b) componente *multiple* de tip ștuț, așa-zise în amplasament *grupat*, de asemenea cu mai multe (dar uzuale) variante constructive de joncționare prin sudură cu tubulatură de bază (fig. 9.1 în [5]).

Evaluarea experimentală (tensometrică —> prin metoda temsiometriei electrice rezistive) a intensității σ_{exp} a tensiunilor mecanice - circumferențiale (inelare) sau longitudinale (axiale) - s-a asigurat conform [5], iar factorii (coeficienții) de concentrare corespunzători [5] s-au determinat cu formula:

$$K = \frac{\sigma_{exp}}{\sigma_{nom}}, \tag{1}$$

în care:

$$\sigma_{nom} = \frac{pD_m}{2s}. \tag{2}$$

Pentru coeficientul de slăbire (factorul de eficiență) $\psi=V$, valorile experimentale [5] s-au obținut la fel ca în lucrările [3,4], iar valorile calculate, așa-zise teoretice, s-au aflat cu formula generală (8.66) din [5], adaptată - conform cu [6-8] - la următoarea formă, corespunzătoare ștuțului neproeminent în interior (fig. 9,3a în [5]):

$$\psi = V = \frac{1 + (s_c/s)\,(d_m s_c/D_m s)^{1/2}}{1 + (d_m/D_m)\,(d_m s_c/D_m s)^{1/2} + 0{,}625\,(d_m/D_m)\,(D_m/s)^{1/2}}. \tag{3}$$

Potrivit codurilor consacrate [8 etc.], grosimea necesară s_{nec} a peretelui tubulaturii de bază a structurilor de tipul colectoarelor tubulare cu ramificații se determină cu următoarea formulă:

$$s_{nec} = \frac{s_{min}}{\psi_n} = \frac{s_{min}}{V_n}, \tag{4}$$

în care:

$$\psi_n = V_n = \frac{m_o - d_o}{d_o} \quad (5)$$

Valorile *experimentale* $\psi_{exp} = V_{exp}$, obținute de către Decock [2], sunt comparate cu cele *teoretice* $\psi = V$ (formula 3) [5] - și cu cele $\psi_n = V_n$ corespunzătoare *formulei de cod* (5), potrivit monografiei [5], în tabelul 3.

Valorile *experimentale* $K \rightarrow K_{exp}$ se regăsesc în tabelul 4.

Tensiunile maxime din tubulatura de bază a colectorului, corespunzătoare presurizării interioare în zona cu aplatisări (poziționată între două ștuțuri opuse - secțiunile A-A și B-B în fig. 1, de asemenea profilogramele din fig. 2), au intensitatea [9]:

$$\sigma'_{max} = y\frac{pD_m}{2s} = y\sigma_{nom}, \quad (6)$$

unde:

$$y = 1 + \frac{6L_o^2}{D_m s} \quad (7)$$

Tensiunile mecanice maxime din tubulatura de bază a colectorului, corespunzătoare presurizării interioare în zona orificiilor normale cu ștuțuri nepătrunse (neproeminente la interior), în virtutea rigurozității confirmate a formulelor (1, 2), au intensitatea:

$$\sigma''_{max} = K\frac{pD_m}{2s} = K\sigma_{nom} \quad (8)$$

Condiția de rezistență elastomecanostatică, pentru colectorul distorsionat prin aplatisări locale al sistemului tubular cold-box (fig. 1, 2) va fi:

a) în centrul aplatisărilor:

$$\sigma'_{max} \leq \sigma_a, \quad (9)$$

b) la nivelul orificiilor pentru ștuțurile neproeminente la interior:

$$\sigma''_{max} \leq \sigma_{as}, \quad (10)$$

Tabelul 3

COEFICIENTUL DE SLĂBIRE (FACTORUL DE EFICIENȚĂ).
TABEL COMPARATIV (ȘTUȚURI NEPROEMINENTE LA INTERIOR)

Sursa	$\psi_{exp} = V_{exp}$	$\psi_n = V_n$	$\psi = V$
[2, 5]	min. 0,45 (ștuțuri izolate) min. 0,47 (ștuțuri multiple)	- min. 0,18...0,30 (ștuțuri multiple)	min. 0,40 (ștuțuri izolate) -

Tabelul 4

FACTORUL (COEFICIENTUL) DE CONCENTRARE.
VALORI EXPERIMENTALE (ȘTUȚURI NEPROEMINENTE LA INTERIOR)

Sursa	Directia tensiunilor mecanice	
	Circumferențială	Longitudinală
[2, 5]	max. 2,91 (ștuțuri izolate) max. 3,44 (ștuțuri multiple)	max. 1,99 (ștuțuri izolate) -

unde:

$$\sigma_a = min\left(\frac{\sigma_r}{c_r}\ ,\ \frac{\sigma_c}{c_c}\right);\quad \varphi \le 1,00C;\quad \sigma_{as} = \varphi\sigma_a\ . \tag{11, 12, 13}$$

Prin urmare, algoritmul de calcul, privind evaluarea disponibilității de capacitate portantă a colectorului în discuție, va fi următorul:

1) precizarea caracteristicilor de material (σ_r, σ_c), coeficienților de siguranță restrictivi (minimi) $c_{r,\,c,\,\min}$, mărimilor dimensionale D_m, s, d_o, m_o, L_o, d_m și s_c, respectiv a factorilor K și φ, de asemenea a intensității maxime de presurizare interioară p;

2) evaluarea marimilor: ψ cu formula (3), ψ_n cu formula (5), y cu formula (7) și $s_{\min}$ cu formula clasică (și normată [10]):

$$s_{min} = \frac{pD_i}{2\varphi\sigma_a - p} + s_a; \tag{14}$$

3) evaluarea lui s_{nec} cu formula (4);

4) determinarea tensiunilor mecanice nominale σ_{nom} (formula 2), respectiv maxime σ'_{max} (formula 6) și σ''_{max} (formula 8);

5) calculul rezistentelor admisibile σ_a (formula 11) și σ_{as} (formula 13);

6) verificarea condițiilor de rezistență (9, 10) și interpretarea rezultatelor corespunzătoare.

Analiza numerică privind disponibilitatea de capacitate portantă

Conform datelor din figurile 1 și 2, rezultă: pentru tubulatura de bază —>D_e = 462 mm; s = 6 mm; $D_i = D_e - 2s$ = 450 mm; $D_m = D_e - s$ = 456 mm; pentru ștuțul 1—>d_e = 260 mm; s_c = 10 mm; $d_i = d_e - 2s_c$ = = 240 mm; $d_m = d_e - s_c$ = 250 mm; pentru ștuțul 2—>d_e = 220 mm; s_c = 7,5 mm; d_i = 205 mm; d_m = 212,5 mm, respectiv: $d_o = d_i$; m_o = 750 mm; max. L_o = 75 mm; d_m/D_m = 0,548 (1) și 0,466 (2); s_c/s = 1,666 (1) și 1,25 (2); D_m/s = 76,000.

Din datele privind caracteristicile de material, consemnate ca fiind minime (normate sau reale), se reține următoarele: pentru tubulatura de bază —> $\sigma_c = \sigma_{0,2} = R_{p\,0,2}$ = 109,8 N/mm^2; $\sigma_r = R_m$ = 250,0 N/mm^2; $\delta_5 = A_5$ = 17%; pentru ștuțul 1 —> σ_c = 117,6 N/mm^2; σ_r = 233,3 N/mm^2; δ_5 = 23,9...32,6%; pentru ștuțul 2 —> σ_c = 120,6 N/mm^2; σ_r = 254,9 N/mm^2; δ_5 = 16,4...28,5%.

Conform cu [10], se adoptă: c_r = 2,4; c_c = 1,5; φ = 0,6.

Din tabelul 4 rezultă (în direcție longitudinală, întrucât $m_o/d_{e\,max}$ = 750/260 = 2,88 >> 1,00, ștuțurile se consideră ca fiind izolate structural și nu ca fiind multiple): K = max. 2,91.

Având în vedere disponibilitatea în exploatare tehnologică normală a sistemului colector, se admite: max. p = 5bar = 0,5 MPa.

Așadar, în zona ștuțurilor rezultă (formulele 3, 5):

a) pentru ștuțul 1:

$$\psi_n = \frac{m_o - d_o}{d_o} = \frac{750 - 240}{240} = 2,125 \gg 1,000 \quad \text{(ștuțuri izolate);}$$

$$\psi = \frac{1 + (10/6)\cdot(250\cdot 10/456\cdot 6)^{1/2}}{1 + (250/456)\cdot(250\cdot 10/456\cdot 6)^{1/2} + 0,625\cdot(250/456)\cdot(456/6)^{1/2}} = 0,574;$$

$$s_{\min} = \psi s = 0,547\cdot 6 = 3,444\text{mm} < 6,000\ \text{mm}; \tag{15}$$

b) pentru ștuțul 2:

$$\psi_n = 2,658 \gg 1,000; \psi = 0,501 = \psi_{\min}; s_{\min} = 3,757\ \text{mm} < 6,000\text{mm}\ .$$

Coeficientul y de amplificare a tensiunilor mecanice are valoarea maximă:

$$y_{\max} = 1 + \frac{2(\max\cdot L_o)^2}{D_m s} = 1 + \frac{2\cdot 75^2}{456\cdot 6} = 5,112\ . \tag{16}$$

Pentru p=0,5 MPa, rezultă (formulele 2, 6, 8):

$$\sigma_{nom} = \frac{pD_m}{2s} = \frac{0,5 \cdot 456}{2 \cdot 6} = 19 \ N/mm^2; \tag{17}$$

$$\sigma'_{max} = y\sigma_{nom} = 5,112 \cdot 19 = 97,13 \ N/mm^2; \tag{18}$$

$$\sigma''_{max} = K\sigma_{nom} = 2,91 \cdot 19 = 55,29 \ N/mm^2 \tag{19}$$

Rezistențele admisibile - în condițiile valorilor *normate* σ_r și σ_c - sunt (formulele 11, 13):

$$\sigma_a = \min\left(\frac{250}{2,4}; \frac{109,8}{1,5}\right) = \min(104,16; 73,20) = 73,20 \ N/mm^2 \tag{20}$$

$$\sigma_{as} = \varphi\sigma_a = 0,6 \cdot 73,20 = 43,92 \ N/mm^2 . \tag{21}$$

Rezistențele admisibile - în condițiile valorilor *reale* σ_r și σ_c - sunt (formulele 11, 13):

$$\sigma_a = \min\left(\frac{282,43}{2,4}; \frac{198,09}{1,5}\right) = \min(117,68; 132,06) = 117,68 \ N/(mm)^2; \tag{22}$$

$$\sigma_{as} = \varphi\sigma_a = 0,6 \cdot 117,68 = 70,60 \ N/mm^2 . \tag{23}$$

Așadar (pentru p=0,5 MPa):

- în cazul valorilor *normate* ale caracteristicilor mecanice:

$$\sigma_{nom} = 19 \ N/mm^2 \ll \sigma_{as} = 43,92 \ N/mm^2;$$

$$\sigma'_{max} = 97,13 \ N/mm^2 \begin{cases} > \sigma_{a\ min} = 73,20 \ N/mm^2; \\ < \sigma_a = 104,16 \ N/mm^2; \\ < \sigma_c = 109,80 \ N/mm^2; \end{cases} \tag{24}$$

$$\sigma'_{max} = 55,29 \ N/mm^2 \begin{cases} > \sigma_{as} = 34,29 \ N/m^2; \\ < \sigma_{a\ min} = 73,20 \ N/m^2; \\ (\leq) \sigma_c = 901,08 \ N/mm^2; \end{cases} \tag{25}$$

$$\sigma_c/\sigma'_{max} = 109,80/97,13 = 1,130; \tag{26}$$

$$\sigma_c/\sigma''_{max} = 109,80/55,29 = 1,986; \tag{27}$$

- în cazul valorilor *reale* ale caracteristicilor mecanice:

$$\sigma_{nom} = 19 \ N/mm^2 \ll \sigma_{as} = 70,60 \ N/mm^2;$$

$$\sigma'_{max} = 97,13 \ N/mm^2 \begin{cases} < \sigma_{a\ min} = 117,68 \ N/mm^2; \\ > \sigma_{as} = 07,06 \ N/mm^2; \\ \ll \sigma_c = 891,90 \ N/mm^2; \end{cases} \tag{28}$$

$$\sigma''_{max} = 55,29 \ N/mm^2 < \sigma_{as} = 70,60 \ N/mm^2; \tag{29}$$

$$\sigma_c/\sigma'_{max} = 198,09/97,13 = 2,039 . \tag{30}$$

Pentru $s_a = 0$, din (14) rezultă:

$$s_{min} = \frac{0,5 \cdot 450}{2 \cdot 0,6 \cdot 73,20 - 0,5} = 2,576 mm, \tag{31}$$

deci (formula 4):

$$s_{nec} = \frac{s_{min}}{\psi_{min}} = \frac{2,576}{0,501} = 5,142\text{mm} < s_{nom} = 6,000\text{mm}, \tag{32}$$

respectiv:

$$s_{nom}/s_{nec} = 6,000/5,142 = 1,167; \tag{33}$$

Conform cu [11], se evidențiază, în plus, următorii indicatori de capacitate portantă (se iau în considerație valorile *normate minime* ale caracteristicilor de material):

a) *presiunea de plesnire* (distrugere) prin presurizare interioară, predicția corespunzând *nivelului ipotetic minim*:

$$p_{dy} = \frac{2\sigma_r y^{-1}}{1+(\delta_5/100)}\left(\frac{s}{D_m}\right) = \frac{2\cdot 250\cdot 5,112^{-1}}{1+(17/100)}\cdot\left(\frac{6}{456}\right) = 1,10\text{MPa} = 11,0\ \text{bar}, \tag{34}$$

respectiv:

$$p_{dK} = \frac{2\sigma_r K^{-1}}{1+(\delta_5/100)}\left(\frac{s}{D_m}\right) = \frac{2\cdot 250\cdot 2,91^{-1}}{1+(17/100)}\cdot\left(\frac{6}{456}\right) = 1,93\text{MPa} = 19,3\text{bar}, \tag{35}$$

sau:

$$p_{d\ nom} = \frac{2\sigma_r}{1+(\delta_5/100)}\left(\frac{s}{D_m}\right) = \frac{2\cdot 250}{1+(17/100)}\cdot\left(\frac{6}{456}\right) = 5,62\text{MPa} = 56,2\ \text{bar}; \tag{36}$$

b) *presiunea de curgere* (tehnică) prin presurizare interioară, predicția corespunzând de asemenea *nivelului ipotetic minim*:

$$p_{cy} = 2\sigma_c y^{-1}\left(\frac{s}{D_m}\right) = 2\cdot 109,8\cdot 5,112^{-1}\cdot\left(\frac{6}{456}\right) = 0,565\text{MPa} = 5,65\ \text{bar}, \tag{37}$$

respectiv:

$$p_{cK} = 2\sigma_c y^{-1}\left(\frac{s}{D_m}\right) = 2\cdot 109,8\cdot 2,91^{-1}\cdot\left(\frac{6}{456}\right) = 0,992\text{MPa} = 9,92\ \text{bar}, \tag{38}$$

sau:

$$p_{c\ nom} = 2\sigma_c\left(\frac{s}{D_m}\right) = 2\cdot 109,8\cdot 2,91^{-1}\cdot\left(\frac{6}{456}\right) = 2,889\text{MPa} = 28,89\ \text{bar}. \tag{39}$$

Rezultatele analizelor numerice, efectuate în intervalul baric $p \in [1; 10]$ bar, considerând valorile *normate minime* ale caracteristicilor de material, se redau în tabelul 5.

Valorile *reale* ale caracteristicilor de material fiind următoarele (tab. 2): $\sigma_c = \sigma_{0,2} = R_{p0,2} = 198,09$ N/mm^2; $\sigma_r = R_m = 282,43$ N/mm^2; $\delta_5 = A_5 = 25\%$, rezultă:

$$\begin{aligned} &p_{dyr} = 1,163\text{ MPa} = 11,63\text{ bar} \sim 11,00\text{ bar};\\ &p_{dKr} = 2,043\text{ MPa} = 20,43\text{ bar} \sim 19,30\text{ bar};\\ &p_{d\,nom\,r} = 5,945\text{ MPa} = 59,45\text{ bar} \sim 56,20\text{ bar}; \end{aligned} \tag{39}$$

$$\begin{aligned} &p_{cyr} = 1,019\text{ MPa} = 10,19\text{ bar} >> 5,65\text{ bar};\\ &p_{cKr} = 1,791\text{ MPa} = 17,91\text{ bar} >> 9,92\text{ bar};\\ &p_{c\,nom\,r} = 5,212\text{ MPa} = 52,12\text{ bar} >> 28,89\text{ bar}, \end{aligned} \tag{40}$$

deci:

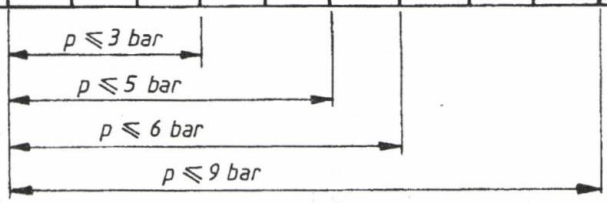
$$\left.\begin{aligned} &p_{dyr}/p_{dy} = 11,63/11,00 = 1,0572 \text{ —> } +5,72\%;\\ &p_{dKr}/p_{dK} = 20,43/19,30 = 1,0585 \text{ —> } +5,85\%;\\ &p_{d\,nom\,r}/p_{d\,nom} = 59,45/56,20 = 1,0578 \text{ —> } +5,78\%; \end{aligned}\right\} \boxed{\text{peste 5\%}} \tag{41}$$

$p_{cyr}/p_{cy} = 10,19/5,65 = 1,8035$ —> +80,35%;
$p_{cKr}/p_{cK} = 17,91/9,92 = 1,8054$ —> +80,54%;
$p_{c\,nom\,r}/p_{c\,nom} = 52,12/28,89 = 1,8040$ —> +80,40%
} peste 80% (42)

Rezultatele analizelor numerice, efectuate în intervalul baric $p \in [1; 10]$ bar, considerând valorile *reale* ale caracteristicilor de material, se rerdau în tabelul 6.

Tabelul 5
REZULTATELE ANALIZELOR NUMERICE
($p \leq 10$ bar = 1 MPa)

p	bar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	MPa	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
σ_{nom}, în N/mm² (formula 2)		3,80	7,60	11,40	15,20	19,00	22,80	26,60	30,40	34,20	38,00
σ'_{max}, în N/mm² (formula 6)		19,43	38,85	58,28	77,70	97,13	116,55	135,98	155,40	174,83	194,26
σ''_{max}, în N/mm² (formula 8)		11,06	22,12	33,17	44,23	55,29	66,35	77,41	88,46	99,52	110,58
$c_c = \sigma_c / \sigma_{nom}$		28,89	14,44	9,63	7,22	5,77	4,81	4,12	3,61	3,21	2,88
$c_c = \sigma_c / \sigma'_{max}$		5,65	2,82	1,88	1,41	1,13	0,94	—	—	—	—
$c_c = \sigma_c / \sigma''_{max}$		9,92	4,96	3,31	2,48	1,98	1,65	1,41	1,24	1,10	0,99
$c_r = \sigma_r / \sigma_{nom}$		65,70	32,89	21,92	16,44	13,15	10,96	9,39	8,22	7,30	6,57
$c_r = \sigma_r / \sigma'_{max}$		12,86	6,43	4,28	3,21	2,57	2,14	1,83	1,60	1,42	1,26
$c_r = \sigma_r / \sigma''_{max}$		21,55	11,30	7,53	5,65	4,52	3,76	3,22	2,82	2,51	2,26



$y = 5,112$; $\sigma_c = 109,8 N/mm^2$; $c_{c\,normat} = 1,50$;
$K = max.\ 2,91$; $\sigma_r = 250,0 N/mm^2$; $c_{r\,normat} = 2,40.$

Comentarea şi interpretarea rezultatelor. Recomandări. Concluzii finale

1. Colectorul în discuţie este de speţa celor studiate de către Decock, corespunzând din punctul de vedere al simplexului dimensional d_m/D_m, de asemenea al simplexului de caracterizare mecanică * $\bar{\sigma}_{cr} = \sigma_c/\sigma_r$ şi fiind ameliorat din punctul de vedere al simplexurilor dimensionale s_c/s şi D_m/s. Prin urmare, într-un mod extrem de acoperitor, s-a putut admite $K = max.\ 2,91$.

2. Dată fiind starea dimensională a ştuţurilor şi cea a tubulaturii magistrale, a rezultat $\psi = min.\ 0,501 = \psi_{min}$ (ceea ce corespunde ştuţului 2).

3. Cea mai mare grosime de perete minimă, corespunzătoare alternativei cu perete consolidat al tubulaturii magistrale, este $s_{min} = 3,444$ mm << 6,000 mm (în preajma ştuţului 1).

* La Decock, $\bar{\sigma}_{cr}$=0,53...0,69. Pentru cazul de faţă $\bar{\sigma}_{cr}$ = 0,42...0,70.

Tabelul 6

REZULTATELE ANALIZELOR NUMERICE

($p \leq 10$ bar = 1 MPa)

p	bar	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	MPa	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
σ_{nom}, în N/mm² (formula 2)		3,80	7,60	11,40	15,20	19,00	22,80	26,60	30,40	34,20	38,00
σ'_{max}, în N/mm² (formula 6)		19,43	38,85	58,28	77,70	97,13	116,55	135,48	155,40	174,83	194,26
σ''_{max}, în N/mm² (formula 8)		11,06	22,12	33,17	44,23	55,29	66,35	77,41	88,46	99,52	110,58
$c_c = \sigma_c / \sigma_{nom}$		52,12	26,06	17,37	13,03	10,42	8,68	7,44	6,51	5,79	5,21
$c_c = \sigma_c / \sigma'_{max}$		10,19	5,09	3,39	2,54	2,03	1,69	1,46	1,27	1,13	1,01
$c_c = \sigma_c / \sigma''_{max}$		17,91	8,95	5,97	4,47	3,58	2,98	2,55	2,23	1,99	1,79
$c_r = \sigma_r / \sigma_{nom}$		74,32	37,16	24,77	18,58	14,86	12,38	10,61	9,29	8,25	7,43
$c_r = \sigma_r / \sigma'_{max}$		14,53	7,26	4,84	3,63	2,90	2,42	2,08	1,81	1,61	1,45
$c_r = \sigma_r / \sigma''_{max}$		25,53	12,76	8,51	6,38	5,10	4,25	3,64	3,19	2,83	2,55

$p \leq 6$ bar

$p \leq 10$ bar

$y = 5,112$; $\sigma_c = 198,09$ N/mm²; $c_{c\ normat} = 1,50$;

$K = max.\ 2,91$; $\sigma_r = 282,43$ N/mm²; $c_{r\ normat} = 2,40$.

4. Valoarea maximă a coeficientului de amplificare a tensiunilor mecanice, respectiv $y = y_{max} = 5,112$, este cea care revine zonei aplatisate "A", având profilogramele din figura 2, cu $L_o = 75$ mm. Evident, pentru $L_o < 75$ mm, rezultă $y < 5,112$ (formulele 7 și 16), deoarece $(D_m\ s) = \text{const}$ (= 456 . 6 = 2 736 mm²).

5. Conform PT ISCIR C 4 [10], oficial aflate în vigoare la momentul dat [1]. s-a admis $\varphi = 0,6$ (ceea ce este extrem de acoperitor), respectiv $c_c = 1,50$ și $c_r = 2,40$, pentru intervalele dintre scadențe consecutive putându-se admite (dată fiind predominanța valorilor $\overline{\sigma}_{cr} = 0,40 \ldots 0,60$) chiar $c_c = 1,0/0,8 = 1,25$ sau $c_c = 1,0/0,9 = 1,10$, mai ales că dacă - concomitent - se realizează $c_r \geq 2,40$.

6. Pentru $p = 5$ bar și $\psi_{min} = 0,501$, prezența sudurilor în colț ale ștuțurilor (cu $\varphi = 0,6$) nu implică diminuări de capacitate portantă, deoarece rezultă $s_{nec} = 5,142$ mm < $s_{nom} = 6,000$ mm.

7. Considerând valorile *normate* ale mărimilor σ_c, σ_r, c_c și c_r, rezultă - ca fiind necesară - următoarea limitare a presiunii manometrice interioare de exploatare tehnologică a colectorului în discuție (tab. 5): $p \leq 3$ bar* <— efectul y față de σ_c; $p \leq 5$ bar <— efectul y față de σ_r; $p \leq 6$ bar <— efectul K de σ_c; $p \leq 9$ bar <— efectul K față de σ_r.

8. Considerând valorile *reale* ale mărimilor σ_c și σ_r, respectiv valorile *normate* c_c și c_r, rezultă - de asemenea ca fiind necesară - următoarea *limitare* a presiunii manometrice interioare de exploatare tehnologică a colectorului dat (tab. 6): $p \leq 6$ bar <— efect y față de σ_c și σ_r; $p \sim 10$ bar <— efect K față de σ_c și σ_r.

9. Având în vedere valorile *normate* minime ale caracteristicilor de material, rezultă următoarele presiuni manometrice *caracteristice*:

- presiunea de distrugere prin plesnire: $p_{d\,nom} = 56,2$ bar <— nominal; $p_{dy} = 11,0$ bar <— efectul y;

* Pentru $c_c \geq 1,10$, corespunde $p \leq 5$ bar.

p_{dK} = 19,3 bar <— efectul *K*; aşadar, min p_d = 11,0 bar;

- presiunea de curgere tehnică: $p_{c\,nom}$ = 28,89 bar <— nominal; p_{cy} = 5,65 bar <— efectul *y*; p_{cK} = =9,92 bar <— efectul *K*; aşadar, min p_c =5,65 bar.

10. Având în vedere valorile *reale* minime ale caracteristicilor de material, rezultă următoarele presiuni *caracteristice*: $p_{d\,nom}$ = 59,45 bar <— nominal; p_{dy} =11,63 bar <— efectul *y*; p_{dK} =20,43 bar <— efectul *K*, respectiv: $p_{c\,nom}$ =52,12 bar <— nominal; p_{cy} = 10,19 bar <— efectul *y*; p_{cK} = 17,91 bar <— efectul *K*, deci: min p_d = 11,63 bar; min p_c = 10,19 bar.

11. Se justifică şi se recomandă, prin urmare, adoptarea unei presiuni manometrice interioare, de exploatare *normală* a colectorului, având intensitatea maximă: $p \leq 6$ bar, pentru care (pct. 10 şi tab. 6):

$$\bar{p}_d = \frac{\min p_d}{p} = \frac{11,63}{6} = 1,938 \rightarrow +93,8\ \%;$$

$$\bar{p}_c = \frac{\min p_c}{p} = \frac{10,19}{6} = 1,698 \rightarrow +69,8\ \%;$$

$$c_c \geq 1,69\,;\, c_r \geq 2,42\ .$$

Notaţii

$D_{e,i,m}$ reprezintă diametrele exterior, interior şi mediu ale tubulaturii de bază, mm;
$d_{e,i,m}$ - diametrele exterior, interior şi mediu ale ştuţurilor, mm;
s, s_{nom}, s_c, s_{min}, s_{nec}, s_a - grosimile de perete ale tubulaturii de bază (de calcul şi nominală), ştuţurilor minime, necesare şi de adaos, mm;
$d_o = d_i$ - diametrul orificiului ştuţurilor, mm;
m_o - lăţimea punţii longitudinale dintre ştuţuri consecutive, mm;
p - intensitatea presurizării interioare, bar sau MPa (N/mm^2);
σ_{nom}, σ_{exp}, σ'_{max}, σ''_{max} - tensiunile mecanice nominale, determinate experimental sau maxime, N/mm^2 (MPa);
σ_c, $\sigma_{0,2} = R_{p\,0,2}$ şi $\sigma_r = R_m$ - limita tehnică de curgere şi rezistenţa de rupere ale materialelor de bază, N/mm^2 (MPa);
σ_a, σ_{as} - rezistenţa admisibilă a materialelor de bază şi a sudurilor, N/mm^2 (MPa);
$\delta = \delta_5 = A = A_5$ - lungirea specifică la rupere a materialelor de bază, % sau mm/mm;
φ - coeficientul de rezistenţă al sudurilor;
$c_{c,r}$ - coeficienţii de siguranţă faţă de σ_c şi, respectiv, σ_r;
$\psi = V$, $\psi_n = V_n$, $\psi_{exp} = V_{exp}$ - factorul (coeficientul) de slăbire, respectiv de diminuare a capacităţii portante, teoretic, nominal sau determinat experimental;
y - factorul (coeficientul) de amplificare locală a tensiunilor mecanice;
K, K_{exp} - factorul (coeficientul) de concentrare a tensiunilor mecanice, în general sau evaluat experimental.

Bibliografie

1. PAVEL, A., Studiu privind disponibilitatea de capacitate portantă a colectorului de la cold-box, din secţia Piroliză II (C.P. Piteşti), afectat de distorsiuni geometrice. Contract de cercetare nr. 140/1990 IPG din Ploieşti-SC Petroconsultant SRL din Ploieşti
2. DECOCK, J., Sec. Int. Conf. on Pressure Vessel Technology. Part II - Materials, Fabrication and Inspection, San Antonio (Texas, USA), Oct. 1-4, 1973. New York, ASME, 1973, p. 897
3. DECOCK, J., First Int. Conf. on Pressure Vessel Technology, 1969, Delft - The Netherlands, Pap. 11
4. DECOCK, J., Sec. Int. Conf. on Pressure Vessel Technology. Part. II - Materials, Fabrication and Inspection, San Antonio (Texas, USA), Oct. 1-4, 1973. New York, ASME, 1973, p. 821
5. PAVEL, A., Joncţiuni tubulare - Racorduri şi teuri. Bucureşti, Ed. Academiei Române, 1996, (în editură)
6. SCHWEIGERER, S., Rohrleitungen. Theorie und Praksis. Berlin, Springer, 1967
7. STOCKMAN, G., First Int. Conf. on Pressure Vessel Technology, 1969, Delft - The Netherlands, Pap. 1
8. *** AD- Merkblatt B9: Ausschnitte in Zylindern, Kegeln und Kugeln unter Innendruck. Ausgabe Januar 1960, April 1970 und 1977
9. PAVEL, A ş.a., Siguranţa în funcţionare a utilajelor petrochimice, **2**, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1987
10. *** PT ISCIR C 4-83 (85), Colecţia oficială, 1985
11. PAVEL, A. ş.a., Protecţia antiexplozivă a instalaţiilor tehnologice, **1**, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1990

Intrat în redacţie: 24 VII 1997

GHEORGHE ENE

Stabilirea parametrilor constructivi funcționali ai amestecătoarelor cu tambur rotativ cu funcționare discontinuă

C.Z.: 66.063.8

This paper enables the determination of receiver size, main functional parameters (i.e. filling degree, revolution) as well as the calculation of the power required to drive the rotating drum, batchwise mixers destined to various granular and powder materials.

Amestecătoarele cu tambur rotativ, cu funcționare discontinuă sunt destinate amestecării materialelor pulverulente și granulare. Ele au căpătat o largă răspândire în diferite industrii (chimică a materialelor de construcții, farmaceutică, alimentară etc.) datorită avantajelor pe care le prezintă: simplitate constructivă, exploatare și întreținere lesnicioase, posibilitatea amestecării materialelor abrazive, protejarea formei și a dimensiunilor granulelor materialelor amestecate etc.

Acest tip de amestecător constă dintr-un tambur (recipient), antrenat în mișcare de rotație în jurul axei sale geometrice. Există numeroase variante constructive, acestea diferențiindu-se prin forma recipientului, prin modul de rezemare și de acționare ale acestuia.

În lucrările existente (de exemplu, monografia [1]) sunt prezentate puține elemente de calcul privitoare la acest tip de amestecător, unele dintre ele fără o fundamentare teoretică. De aceea în această lucrare se prezintă o sistematizare, într-o succesiune logică, a relațiilor de calcul pentru dimensionarea tehnologică a parametrilor funcționali și amestecătoarelor rotative al căror recipinet este un tambur cilindric orizontal. Pentru recipiente de altă formă relațiile de calcul se modifică în mod corespunzător.

Stabilirea parametrilor geometrici și funcționali

Gradul de umplere

Tamburul se încarcă numai parțial cu materialul supus amestecării. Gradul de umplere este exprimat prin raportul dintre volumul ocupat de material și volumul interior al tamburului (sau, în cazul repartizării uniforme pe lungime, prin raportul dintre aria secțiunii transversale a stratului de material și aria secțiunii transversale a tamburului, (fig. 1)

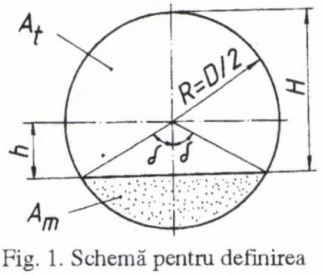


Fig. 1. Schemă pentru definirea gradului de umplere

Prof. dr. ing. GHEORGHE ENE, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

și este definit de relația:

$$\varphi = \frac{V_m}{V_t} = \frac{A_m}{A_t} \tag{1}$$

S-a observat că, la valori ale gradului de umplere φ=0,10...0,80, apare o circulație intensă a granulelor în planul secțiunii transversale a stratului de material (în segmentul de material). Materialul se ridică împreună cu peretele tamburului până la o anumită înălțime, la care unghiul de înclinare a suprafeței libere a materialului față de planul orizontal depășește unghiul de taluz al materialului (unghiul α în fig. 2). În această situație granulele alunecă cu viteze diferite (în funcție de mărimea lor), în lungul suprafeței libere parcurgând distanțe diferite până la înglobarea lor în strat. Apoi, ciclul se reia. Rezultă o amestecare intensă a materialului în planul secțiunii transversale a stratului. Experimentele realizate pe modele [2], în diferite condiții de alimentare a componentelor amestecului, pentru diferite valori ale gradului de umplere și ale turației tamburului, au pus în evidență existența zonelor moarte (de stagnare a materialului), confirmând cele deja precizate.

Concomitent cu amestecarea în planul secțiunii transversale a materialului se observă și o amestecare redusă în direcție axială (normală pe planul secțiunii transversale a stratului). Aceasta se explică prin faptul că datorită ciocnirilor întâmplătoare dintre granule în timpul alunecării lor pe suprafața liberă a stratului, traiectoriile acestora se pot abate din planul secțiunii transversale a stratului, într-o parte sau în cealaltă. Pentru a spori efectul amestecării axiale se montează dispozitive speciale cu palete sau cu benzi elicoidale.

La valori mici ale gradului de umplere (φ=0,03...0,10), materialul este ridicat de către tambur până la o înălțime relativ mică de unde alunecă înapoi pe peretele acestuia în toată masa lui. Efectul de amestecare în acest caz este foarte redus.

Amestecătoarele cu tambur funcționează în mod obișnuit la valori ale gradului de umplere φ=0,30....0,70 [1].

Dacă se ține seama că (fig. 1):

$$A_m = \delta \cdot R^2 - \frac{2 \cdot R \cdot \sin\delta \cdot R \cdot \cos\delta}{2} = R^2 \frac{2\delta - \sin 2\delta}{2} \tag{2}$$

și $A_t = \pi.R^2$, utilizând relația (1) se poate exprima gradul de umplere în funcție de unghiul la centru 2δ al segmentului de material:

$$\varphi = \frac{2\delta - \sin 2\delta}{2\pi} \tag{3}$$

Gradul de umplere poate fi exprimat și în funcție de cota H, care definește suprafața liberă a materialului după cum urmează: Cota H (fig. 1) are expresia:

$$H = h + \frac{D}{2} = \frac{D}{2}(1 + \cos\delta) \tag{4}$$

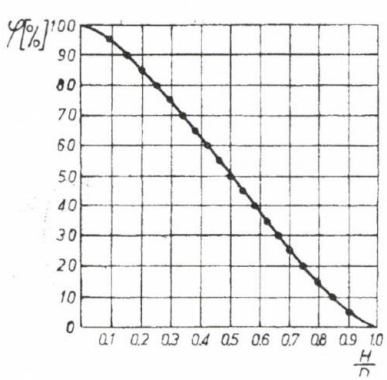


Fig. 2. Curba de variație $\varphi = f(\frac{H}{D})$

Relația (4) poate fi pusă sub forma:

$$\frac{H}{D} = \frac{1+\cos\delta}{2} \tag{5}$$

unde unghiul δ este definit de relația (3). Se obține în acest mod dependența $\varphi = f(H/D)$ prezentată în figura 2. Porțiunea de mijloc a curbei $\varphi = f(H/D)$ (corespunzătoare valorilor φ = 0,2....0,8) poate fi aproximată cu o dreaptă a cărei ecuație este:

$$\varphi = 112,5 - 125\frac{H}{D} \tag{6}$$

Dimensiunile tamburului

În cazurile concrete se cunosc: masa șarjei, proporția componentelor și densitățile în vrac ale acestora. Dacă amestecul este realizat din două componente A și B, în proporție a:b, exprimată masic, iar masa șarjei este M, atunci:

- masa componentului *A* este:

$$M_a = \frac{a}{a+b} \cdot M = \frac{C_a}{100} \cdot M \tag{7}$$

- masa componentului *B* este:

$$M_b = \frac{b}{a+b} \cdot M = \frac{C_b}{100} M = M - M_a \tag{8}$$

unde $c_a = \frac{a}{a+b} \cdot 100\ \%$ și $c_b = \frac{b}{a+b} 100\ \% = (100\text{-}C_a)\%$, reprezintă concentrația componentei A, respectiv *B* în amestec.

Volumul util al tamburului este:

$$V_u = \frac{M_a}{\rho_a} + \frac{M_b}{\rho_b} \tag{9}$$

unde ρ_a și ρ_b reprezintă densitățile în vrac ale componentelor *A*, respectiv *B*.

Volumul util se poate determina și cu relația $V_u = M/\rho$, unde densitatea amestecului are expresia:

$$\rho = \frac{C_a}{100} \cdot \rho_a + \frac{C_b}{100} \cdot \rho_b = \frac{C_a}{100} \cdot \rho_a + (1 - \frac{C_a}{100}) \cdot \rho_b \tag{10}$$

Capacitatea tamburului se determină cu relația:

$$V = V_u / \varphi \tag{11}$$

Practic, capacitatea tamburului poate fi oricât de mare, însă construcția amestecătoarelor cu capacități peste $5m^3$ nu este rațională din punct de vedere economic [1].

La construcțiile existente raportul dintre lungimea și diametrul tamburului are valorile L/D = 1,2...1,7, valori mai mari ale acestui raport conducând atât la amestecarea neuniformă a materialului, cât și la golirea mai dificilă a tamburului.

Cunoscând capacitatea tamburului, *V* și valoarea raportului $\lambda = L/D$, se determină diametrul tamburului:

$$D = \sqrt[3]{\frac{4}{\pi \cdot \lambda} \cdot V} \tag{12}$$

și, în continuare, lungimea tamburului L.

Turația tamburului

Înălțimea de ridicare a materialului în tambur este cu atât mai mare cu cât crește turația tamburului. Turația nu poate depăși valoarea critică la care materialul nu mai cade ci se rotește solidar cu tamburul,

efectul de amestecare încetând. Turația critică se determină cu relația [3].

$$n_{cr} = \frac{30}{\sqrt{R}} = \frac{30\sqrt{2}}{\sqrt{D}} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \quad rot/min \tag{13}$$

unde R și D reprezintă raza, respectiv diametrul interior al tamburului, exprimate în metri:

Amestecătoarele cu tambur rotativ existente lucrează,în general, cu o turație:

$$n = \psi \cdot n_{cr} = (0,2 \ldots\ldots 0,4)\, n_{cr} \tag{14}$$

Ele sunt considerate mașini lente, viteza periferică a tamburului fiind redusă, v=0,17....1,00 m/s [1]. Turația tamburului depinde de o serie de factori, îndeosebi, de proprietățile fizico-mecanice ale materialului amestecat, valoarea ei stabilindu-se, în general, pe cale experimentală. O turație prea ridicată poate conduce la o înrăutățire a calității amestecului datorită fenomenului segregării componentei mai grele din amestec, ca urmare a amplificării forțelor centrifuge.

Puterea necesară acționării

Puterea necesară acționării amestecătorului include puterea necesară ridicării materialului în tambur și puterea necesară învingerii rezistențelor din sistemul de rezemare a tamburului (frecării între inelele de reazem și rolele de sprijin, frecările din lagarele rolelor de sprijin).

Puterea necesară ridicării materialului în tambur se determină utilizând schema din figura 3.

Centrul de greutate al segmentului de material se rotește cu unghiul α (egal cu unghiul taluzului natural al materialului). Raza centrului de greutate al segmentului de material are expresia (fig. 3):

$$R_o = \frac{S^3}{12 \cdot A_m} = \frac{(D \cdot \sin\delta)^3}{12 \cdot \varphi \cdot (\pi D^2)/4} = \frac{D \cdot \sin^3\delta}{3 \cdot \pi \cdot \varphi} \tag{15}$$

Greutatea șarjei de material din tambur este:

$$G = Mg = \varphi \cdot V \cdot \rho \cdot g \tag{16}$$

unde: g = 9,81 m/s^2 este accelerația gravitației.

Puterea necesară ridicării materialului în tambur se determină cu relația:

$$N = G \,.\, r \,.\, \omega = G \,.\, R_o \,.\, \sin\alpha \,.\, \omega \tag{17}$$

unde viteza unghiulară a tamburului poate fi exprimată în funcție de turația critică a acestuia sub forma:

$$\omega = \frac{\pi \cdot n}{30} = \frac{\pi}{30} \cdot \psi \cdot n_{cr} = \pi \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{\psi}{\sqrt{D}} \tag{18}$$

Ținând seama de expresiile (15) și (18) relația (17) capătă forma:

$$N = c \cdot G \cdot \sqrt{D} \quad [W] \tag{19}$$

unde G se măsoară în N; D se măsoară în m iar c are expresia:

$$c = \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\psi}{\varphi} \cdot \sin^3\delta \cdot \sin\alpha \tag{20}$$

în care $\psi = n/n_{cr}$

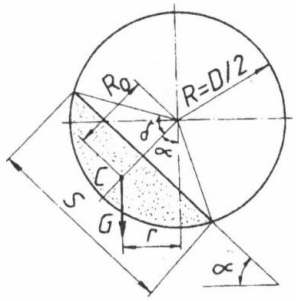


Fig. 3. Schemă de calcul pentru determinarea puterii de acționare

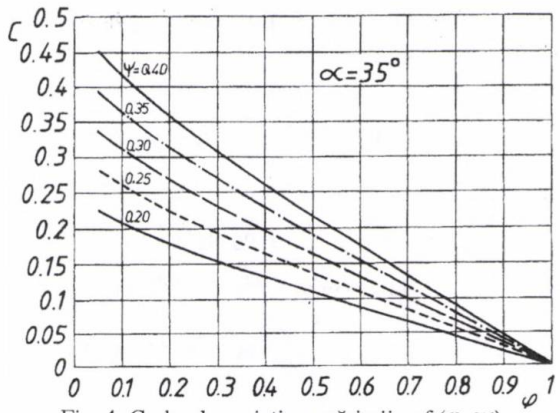


Fig. 4. Curbe de variație a mărimii c=f (φ, ψ)
pentru α = 35°

Utilizând relația (20) s-au determinat valorile c cu care s-au trasat curbele *c=f* (φ, ψ), pentru domeniul uzual de funcționare a amestecătoarelor cu tambur rotativ, prezentate în figura 4.

Relația (19) este utilă pentru proiectare (când M și φ sunt mărimi cunoscute), dar poate fi folosită și pentru verificarea necesarului de putere în cazul când un amestecător existent este utilizat pentru o altă valoare a masei decât cea pentru care a fost proiectat. În această ultimă situație mărimile cunoscute sunt masa șarjei M și dimensiunile *D* și *L* ale tamburului. Cu relația (16) se determină valoarea corespunzătoare a gradului de umplere φ și, apoi, cu relația (19) se determină necesarul de putere.

Ținând seama de relațiile (16) și (20) și de faptul că :

$$\psi = \frac{n}{n_{cr}} = \frac{n \cdot \sqrt{D}}{30 \cdot \sqrt{2}}$$

, expresia (19) capătă forma:

$$N = 0,0856 \cdot D^3 \cdot L \cdot \rho \cdot n \cdot \sin^3\delta \cdot \sin\alpha \qquad (21)$$

Relația (21) arată că puterea necesară acționării variază proporțional cu mărimea $\sin^3\delta$ care, la rândul ei, depinde de gradul de umplere φ. Prin urmare puterea *N* crește cu creșterea lui φ până la φ = 0,5 (când $\sin^3\delta = 1$) după care scade cu creșterea lui φ (la φ =1, $\sin^3\delta = 0$).

Concluzii

De aici rezultă următoarele concluzii:

- dacă amestecătorul a fost proiectat pentru o valoare oarecare $\varphi_1 < 0,5$, atunci el poate funcționa fără a suprasolicita motorul de acționare pentru orice valoare $\varphi < \varphi_1$ sau $\varphi > 1-\varphi_1$;
- dacă amestecătorul a fost proiectat pentru o valoare oarecare $\varphi_2 > 0,5$, atunci el poate funcționa fără a suprasolicita motorul de acționare pentru orice valoare $\varphi > \varphi_2$ sau $\varphi < 1- \varphi_2$;
- dacă se urmărește realizarea unui amestecător care să funcționeze în orice condiții de încărcare el se va proiecta pentru φ = 0,5 (când puterea de acționare este maximă).

Puterea necesară învingerii frecărilor din sistemul de rezemare reprezintă 4...6% din puterea necesară ridicării materialului în tambur, astfel că aceasta poate fi inclusă în randamentul lanțului cinematic de transmitere a mișcării.

Puterea motorului de acționare rezultă:

$$N_{mot} = k \cdot \frac{N}{\eta} \qquad (22)$$

unde:

η = 0,85 este randamentul mecanic al lanțului cinematic de transmitere a mișcării;

k=1,1...1,2 - coeficient care consideră o rezervă de putere necesară deoarece amestecătorul pornește cu tamburul încărcat.

Exemplu de calcul

Urmează să se determine caracteristicile geometrice și funcționale și puterea necesară acționării pentru un amestecător cu tambur rotativ utilizat pentru amestecarea a două componente *A* și *B* în proporția

$a:b$ = 1:10. Componentele se caracterizează prin ρ_a = 1500 kg/m^3, ρ_b = 1600 kg/m^3 și unghiul taluzului natural $\alpha = 35^o$. Masa șarjei este M=6000 kg.

Concentrația componentei A este:

$$c_a = \frac{a}{a+b} \cdot 100 = \frac{1}{1+10} \cdot 100 = 9,09\ \%$$

iar a componentei B este:

$$c_b = 100 - c_a = 90,91\ \%$$

Componența șarjei este:

$$M_a = \frac{C_a}{100} \cdot M = \frac{9,09}{100} \cdot 6000 = 545,6\ \text{kg}$$

și

$$M_b = M - M_a = 6000 - 545,4 = 5454,6\ \text{kg}$$

Densitatea amestecului este:

$$\rho = \frac{C_a}{100} \cdot \rho_a + \frac{C_b}{100}\rho_b = \frac{9,09}{100} \cdot 1500 + \frac{90,91}{100} \cdot 1600 = 1590,91\ \text{kg/m}^3$$

Rezultă volumul util al tamburului:

$$V_u = \frac{M}{\rho} = \frac{6000}{1590,91} = 3,771\ \text{m}^3$$

Utilizând un grad de umplere $\varphi = 0,7$, rezultă volumul tamburului:

$$V = \frac{V_u}{\varphi} = \frac{3,771}{0,7} = 5,387\ \text{m}^3$$

Adoptând pentru raportul L/D valoarea $\lambda = 1,2$ rezultă diametrul tamburului:

$$D = \sqrt[3]{\frac{4}{\pi \cdot \lambda} \cdot V} = \sqrt[3]{\frac{4}{\pi \cdot 1,2} \cdot 5,387} = 1,787\ \text{m}$$

Se adoptă D = 1,8 m.

Lungimea tamburului este:

$$L = \lambda \cdot D = 1,2 \cdot 1,8 = 2,16\ \text{m}$$

Se adoptă L = 2,2 m.

Volumul efectiv al tamburului are valoarea:

$$V = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot L = \frac{\pi \cdot 1,8^2}{4} \cdot 2,2 = 5,598\ \text{m}^3$$

iar gradul de umplere efectiv:

$$\varphi_e = \frac{V_u}{V} = \frac{3,771}{5,598} = 0,673$$

Turația critică a tamburului este:

$$n_{cr} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} = \frac{42,3}{\sqrt{1,8}} = 31,6\ \text{rot/min}$$

Adoptând o turație a tamburului n=10 rot/min, rezultă:

$$\psi = \frac{n}{n_{cr}} = \frac{10}{31,6} = 0,316$$

Pentru valorile $\varphi_e = 0,673$ și $\psi = 0,316$ cu $\alpha = 35^o$ din figura 4 rezultă c = 0,11.

Puterea necesară acționării tamburului este:

$$N = c \cdot G \cdot \sqrt{D} = 0,11 \cdot 6000 \cdot 9,81 \cdot \sqrt{1,8} = 8686\ W = 8,686\ kW$$

Admițând $\eta = 0,85$ și $k = 1,1$, rezultă puterea de acționare:

$$N_{mot} = k \cdot \frac{N}{\eta} = 1,1 \cdot \frac{8,686}{0,85} = 11,24 \quad kW$$

Se adoptă $N_{mot} = 12$ kW.

Dacă amestecătorul funcționează cu $\varphi = 0,5$, atunci puterea de acționare este maximă; în această situație masa materialului din tambur este:

$$M = \varphi \cdot V \cdot \rho = 0,5 \cdot 5,598 \cdot 1590,91 = 4453 \ kg$$

Cu valorile $\varphi = 0,5$ și $\psi = 0,316$ rezultă din figura 4, $c = 0,17$, iar puterea necesară acționării va fi:

$$N = c \cdot G \cdot \sqrt{D} = 0,17 \cdot 4453 \cdot 9,81 \cdot \sqrt{1,8} = 9963 \ W = 9,963 \ kW$$

Ținând seama de pierderile din lanțul de transmitere a mișcării rezultă:

$$\frac{N}{\eta} = \frac{9,963}{0,85} = 11,72 \ kW$$

adică valoarea puterii necesare motorului de acționare în regim de funcționare.

Rezultă că motorul din cazul precedent va fi suprasolicitat la pornire. Pentru ca amestecătorul să fie utilizat pentru orice valoare a gradului de umplere trebuie ca puterea motorului de acționare să fie:

$$N_{mot} = k \cdot \frac{N}{\eta} = 1,1 \cdot 11,72 = 12,892 \ kW$$

Se adoptă $N_{mot} = 13$ kW rezerva de putere fiind în această situație de 10,9%.

Dacă șarja se compune din alte componente, cu densități în vrac mai mari, se impune, și în această situație, verificarea puterii necesare acționării.

Bibliografie

1. MAKAROV, Iu. I., Apparatî dlia smeseniia sîpucih materialov, Moscova, Masinostroenie, 1973
2. SURKOVA, L. V. și MAKAROV, Iu.I., In himiceskoe i neftianoe masinostroenie, nr. 11, 1972, p. 14
3. RENERT, M., Calculul și construcția utilajului chimic, Ed. II, București, Ed. Didactică și Pedagogică, **2**, 1971
4. ENE, Gh., Studii de cercetări de mecanică aplicată, **47**, nr. 5, 1988, p. 503

Intrat în redacție: 2 VI 1998

VREȚI SĂ FIȚI CUNOSCUȚI?

REVISTA DE CHIMIE VĂ STĂ LA DISPOZIȚIE CU PAGINI PUBLICITARE

GHEORGHE BEIZADEA
OANA IOACHIMESCU

Rolul soluțiilor de cromat și molibdat în pasivarea aluminiului în medii saline

C.Z.: 620.193.27

The paper presents and comments upon the results regarding the aluminium electrochemical behaviour in neutral sodium chloride solutions containing molibdate and dichromate anions. The study method supposed potentiostatic polarization measurements performed on 99.5% aluminium, at various concentrations of sodium chloride, sodium molibdate and sodium dichromate.

Pasivarea aluminiului de către crom și molibden în soluții apoase de cloruri are un mecanism insuficient lămurit până în prezent [1,2]. Controversele privesc identificarea naturii filmelor pasive formate pe aluminiu în aceste condiții de pasivare. S-au luat în considerare oxizi de Cr(III) și Al(III), specii de Cr(VI), CrOOH etc. [3,4]. Aceste filme protectoare inhibă oxidarea substratului de aluminiu și împiedică ionii de clorură să ajungă la interfața metal-film. Acțiunea molibdaților asupra aluminiului este explicată în aceeași manieră, adăugându-se și înnobilarea potențialului de pitting. Compoziția chimică a stratului pasiv variază în funcție de concetrația molibdatului în soluție [5].

În această lucrare se studiază comportarea electrochimică a aluminiului pur (99,5%) în soluții agresive la care s-au adăugat molibdați și cromați. În scopul lămuririi rolului cromului și molibdenului în mecanismul de pasivare a aluminiului s-au utilizat soluții de testare mai agresive decât în lucrările anterioare, cu o concentrație mai ridicată de ioni clorură.

Partea experimentală

Comportarea aluminiului în soluții saline aditivate cu molibați și cromați s-a studiat utilizându-se măsurători de polarizare potențiostatică.

Materialul supus testării a fost aluminiu de puritate 99,5% din care s-au confecționat probe cu suprafața de circa 4 cm^2. Înainte de testare, probele au fost șlefuite pe hârtie metalografică, spălate cu apă distilată și acetonă și uscate în exicator.

Soluțiile de testare au fost soluții de clorură de sodiu de concentrații cuprinse între 0,05 și 2,0 M, aditivate cu molibat de sodiu și bicromat de sodiu de concentrații 0,05M, 0,1 M și 0,15M; *p*H-ul soluțiilor de testare a fost 7 iar temperatura de lucru a fost 25°C.

Pentru trasarea curbelor de polarizare potențiostatică s-a utilizat un montaj potențiostatic clasic, cu o celulă electrolitică de capacitate 500 mL, electrodul de lucru confecționat din aluminiu, contraelectrodul de platină și electrodul de referință din calomel saturat. Înaintea fiecărei măsurători, electrodul de lucru a fost imersat în soluția de testare timp de o oră pentru evaluarea potențialului de stare staționară. Potențialul a fost imprimat electrodului de lucru în trepte de câte 20 mV plecând de la - 1600 mV la - 600 mV, timpul pentru fiecare măsurătoare fiind de 15 min.

Rezultate și discuții

În figura 1 sunt prezentate curbele de polarizare potențiostatică obținute pentru soluția neutră de clorură de sodiu 0,5M la care s-a adăugat molibdat de sodiu în concentrațiile 0,05M, 0,10M și 0,15M.

Ing. GHEORGHE BEIZADEA și chim. OANA IOACHIMESCU, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I.C G. Murgulescu", București

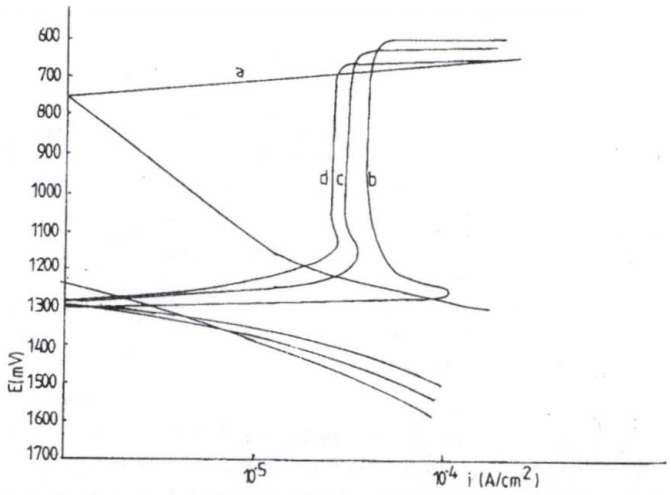


Fig. 1. Curbele de polarizare potențiostatică pentru Al 99,5% în soluție neutră NaCl 0,5M: a - fără inhibitor, b - Na_2MoO_4 0,15M; c - Na_2MoO_4 0,10M, d - Na_2MoO_4 0,05M

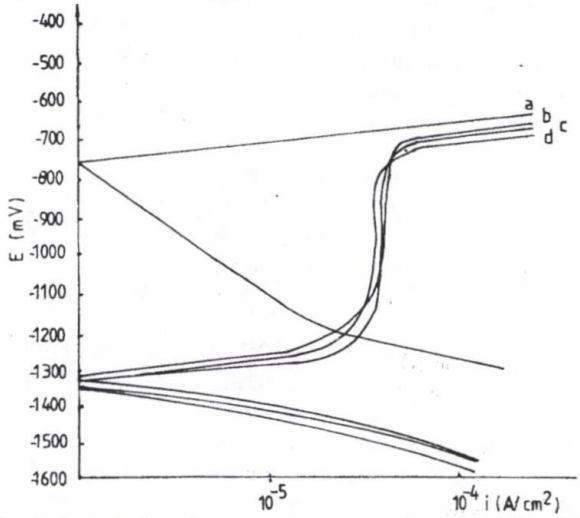


Fig. 2. Curbele de polarizare potențiostatică pentru Al 99,5% în soluție neutră NaCl 0,5M: a - fără inhibitor, b - $Na_2Cr_2O_7$ 0,15M; c - $Na_2Cr_2O_7$ 0,10M, d - $Na_2Cr_2O_7$ 0,05M

Se observă un maximum anodic în domeniul cuprins între -1300 mV și -1100 mV. Valorile potențialului de pitting se deplasează în direcție electropozitivă datorită acțiunii inhibitoare a molibdatului de sodiu, această deplasare fiind cu atât mai mare cu cât concentrația de inhibitor este mai mare.

Figura 2 prezintă efectele adăugării dicromatului de sodiu la soluția neutră de clorură de sodiu 0,5M, concentrațiile studiate fiind 0,05M, 0,10M și 0,15M.

Se observă, de asemenea, deplasarea potențialului de pitting către valori mai nobile odată cu creșterea concentrației de inhibitor. În cazul dicromatului însă, efectul măririi concentrației acestuia este mai puțin evident decât în cazul molibdatului.

Figura 3 prezintă evoluția potențialului de pitting al aluminiului în funcție de concentrațiile de clorură și molibdat.

În afara efectului de inhibare din ce în ce mai puternic al coroziunii în pitting ca urmare a măririi concentrației de molibdat, se poate observa efectul creșterii concentrației de ioni de clorură asupra gradului de inhibare. Au fost studiate cinci concentrații diferite de clorură de sodiu și anume: 0,05, 0,10, 0,5, 1,0 și 2,0M. La aceeași concentrație de molibdat, de exemplu 0,1M, potențialul de pitting în clorură de sodiu 0,05M este deplasat de la -600 mV la -400 mV în timp ce în clorura de sodiu 2M, deplasarea este doar de la -760mV la -740mV.

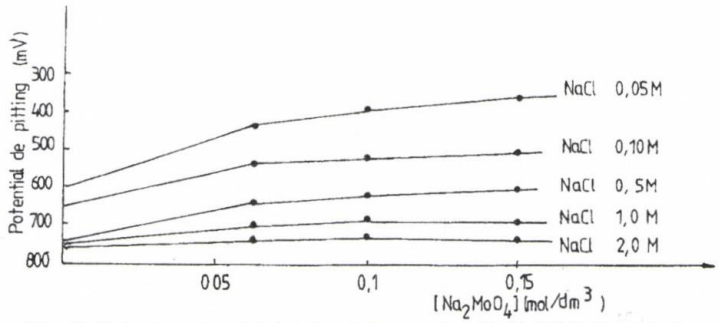


Fig. 3. Valorile potențialului de pitting pentru Al 99,5% în funcție de concentrația Na_2MoO_4 în soluții NaCl neutre de diferite concentrații

Efectul slab de inhibiție datorat molibdatului de sodiu în soluții de clorură de sodiu cu concentrație de peste 0,5M este motivul pentru care am ales pentru studiul de față soluția de clorură de sodiu 0,5M deci cea mai ridicată salinitate la care efectul inhibitorului poate fi pus în evidență.

Rezultate similare au fost obținute pentru soluții de clorură de sodiu aditivate cu dicromat de sodiu.

Aceste rezultate se corelează cu interacția dintre agentul pasivator și suprafața electrodului. Prezența cromului (molibdenului) pe suprafața aluminiului este legată de concentrația ionilor dicromat (molibdat) dar și de concentrația anionilor agresivi din soluție. O concentrație mare de ioni clorura împiedică accesul la suprafața aluminiului al speciilor pasivante dizolvate în soluție. Acest fenomen se eplică printr-un proces redox în care reducerea anionului pasivant are loc în zonele defectelor care apar pe suprafața acoperită cu oxid de aluminiu hidratat. Înaintea procesului de oxidoreducere are loc adsorbția competitivă a speciilor pasivante și a anionilor de clorură în aceste zone libere de oxid. Aici are loc dizolvarea aluminiului în condițiile oferite de natura oxidantă a anionului dicromat și parțial oxidantă a anionului molibdat.

Reacțiile de oxidoreducere sunt de forma următoare:

$$2Al + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = Al_2O_3 3H_2O + 2Cr^{3+} + H_2O$$
$$MoO_4^{2-} + 2H^+ + 2H_2O + 2Al = Mo + Al_2O_3 3H_2O$$
$$MoO_4^{2-} + 5H^+ + Al = Mo^{3+} + 1/2Al_2O_3 3H_2O + H_2O$$
$$3MoO_4^{2-} + 6H^+ + 2Al = 3MoO_2 + Al_2O_3 3H_2O$$

Se observă formarea speciilor Mo, Mo^{3+} și MoO_2, respectiv reducerea Cr(VI) și Cr(III) deci dicromatul nu poate preveni străpungerea locală a filmului, dar stimulează refacerea lui în zonele de dizolvare activă.

Curbele de polarizare a aluminiului în soluții saline la care s-a adăugat molibdat de sodiu (fig. 1) prezintă o dizolvare activă în domeniul de potențial cuprins între -1100 și -1300mV, urmată foarte repede de repasivare, ceea ce indică formarea unui strat pasiv mixt aluminiu-molibden în locul celui de oxid de aluminiu hidratat.

Concluzii

Studiile de polarizare potențiostatice pe aluminiu în soluții de clorură conținând anioni molibdat și dicromat, pun în evidență acțiunea acestor anioni de pasivare a aluminiului. Se remarcă deplasarea valorilor potențialului de pitting al aluminiului către valori mai nobile odată cu creșterea concentrației de inhibitor.

Cromul și molibdenul sunt efectiv încorporați în filmul protector înainte ca pasivarea să fie pusă în evidență. Pentru soluțiile conținând molibdat apare, pe curbele potențiostatice, un maxim de curent atribuit creșterii stratului pasiv de oxid mixt de aluminiu și molibden. Introducerea în soluția salină a ionilor dicromat realizează o pasivare completă a electrodului de aluminiu. Acest fenomen este atribuit procesului de transformare a complecșilor de hidroxid de aluminiu conținând clorură în oxizi de aluminiu hidratați.

Bibliografie

1. MOSHIER, W.C., DAVIES, G.D. și COTE, G.O., J. Electrochem. Soc., **136**, 1989, p. 356
2. NATISHAN, P.M. și Mc CAFFERTY, E., J. Electrochem. Soc., **135**, 1988, p. 321
3. ABD RABBO, M.J., RICHARDSON, J.A. și WOOD, G.C., Corros. Sci., **15**, 1975, p. 243
4. MOSHIER, W.C. și DAVIES, G.D., Corrosion, **46**, 1990, p. 43
5. SHAW, B.A., DAVIES, G.D., FRITZ, T.L. și OLVER, K.A., J. Electrochem. Soc., **137**, 1990, p. 359

Intrat în redacție: 11 XI 1996

MIHAI V. POPA
VICTORIA COJOCARU
VIRGINIA DĂSCĂLESCU
ECATERINA VASILESCU
PAULA DROB
MARIA ANGHEL

Comportarea unor oțeluri inoxidabile și aliaje în soluțiile corosive folosite în procesul de extragere a Pb, Cu și Zn din concentrate polimetalice

C.Z.: 620.193.28

The corrosion behaviour of some high allied stainless steels, nickel alloys, titanium and alloy with high Mo content, in industrial acid solutions with sulphuric acid and $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $FeSO_4$, at different temperatures from 50°C to 120°C, is presented. The corrosion rate, the attack kind of the surface and the structural corrosion were established. Both the stainless steels and Ti-32Mo alloy undergo the structural corrosionlike cracks and microcracks; the titanium and nickel alloys have a very good corrosion resistance in the examined solutions.

Mediile chimice, ce intervin în procesul de extragere a metalelor de bază Pb, Cu, Zn din concentrate polimetalice, prezintă o agresivitate ridicată prin compoziția lor chimică ($CuSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$ și H_2SO_4) și temperaturile de lucru ridicate (50°-100°C). Literatura de specialitate oferă date disparate asupra rezistenței la coroziune a diferitelor materiale metalice în aceste medii.

Astfel oțelurile inoxidabile înalt aliate prezintă rezistență la coroziune în soluții de sulfați de Cu, Zn, Fe atât la temperatura camerei, cât și la temperaturi mai ridicate [1,2]; dar aceste oțeluri au rezistență scăzută în soluții de H_2SO_4; numai oțelul inoxidabil înalt aliat cu siliciu este mai rezistent în prezența acidului sulfuric [3]. Oțelurile austenitice, în majoritatea lor au viteze de coroziune mari în mediile amintite [1].

Aliajele pe bază de nichel au comportări diferite: Inconel 600 (76% Ni, 15,8% Cr, 7,2% Fe) nu rezistă în soluții de Zn SO_4, $FeSO_4$, $CuSO_4$ la temperaturi ridicate. Monelul (63% Ni, 28-31% Cu, 1-2,5% Fe) prezintă o viteză de coroziune scăzută în soluții de $ZnSO_4$ și $CuSO_4$. În schimb aliajele complexe cu nichel de tip Hastelloy sunt rezistente în soluții de H_2SO_4 chiar și la temperaturi ridicate [2].

Titanul nu rezistă în acizi reducători la temperaturi ridicate (cum este cazul de față); prin alierea cu molibden, rezistența titanului în acizi grași crește, cel mai rezistent fiind aliajul cu 40%Mo [4-6].

În lucrarea de față vom prezenta comportarea la coroziune a unor oțeluri inoxidabile înalt aliate, a unor aliaje de nichel a titanului și a unui aliaj de titan cu conținut ridicat de Mo în soluțiile folosite la prelucrarea concentratelor complexe de Pb, Cu și Zn.

Partea experimentală

Determinările de rezistență la coroziune s-au efectuat în soluțiile rezultate de la experimentarea în pilotul de prelucrare a concentratelor metalice complexe. Compoziția acestor soluții este dată în tabelul 1.

Compoziția materialelor metalice studiate (alese în funcție de datele întâlnite în literatură) este redată în tabelele 2 - 4 și se referă la oțeluri inoxidabile înalt aliate, aliaje de nichel, titan și un aliaj de titan cu conținut ridicat de Mo.

Dr. chim. MIHAI V. POPA, chim. VICTORIA COJOCARU, ing. VIRGINIA DĂSCĂLESCU, dr. chim. ECATERINA VASILESCU, dr. chim. PAULA DROB și subing. MARIA ANGHEL, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, București

Tabelul 1

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR ÎN CARE S-AU FĂCUT EXPERIMENTĂRILE

Faza	Aciditate (g/l)	Temp. (°C)	Compoziția soluției finale (g/l)			
			Zn	Cu	Fe	H_2SO_4
Soluție de leșiere L1	130 (pH=1,5)	50-60	110	6	2	4
Soluție de leșiere L2	160-40	90-100	100	4	30-40	40
Soluție de leșiere L3	250-120	90-100	70	2	30-40	120
Soluție redusă R	40	90-100	110	4	30-40	40
Soluție neutralizată N	40 (pH-2)	60	120	5	30-40	-

Tabelul 2

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OȚELURILOR INOXIDABILE ÎNALT ALIATE

Oțel	Compoziția chimică (%)									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Ti
Uranus B6	0,08	0,97	0,63	0,018	0,004	19,87	24,60	1,20	4,32	-
Uranus B6 modificat	0,02	0,04	0,99	0,015	0,011	18,35	19,05	0,65	2,85	0,11
Uranus S1	0,02	1,90	4,09	0,012	0,006	17,10	15,48	-	-	-

Tabelul 3

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ALIAJELOR DE NICHEL

Aliaj	Compoziția chimică (%)											
	Ni	Mo	Cr	Fe	W	P	C	Mn	Si	Co	V	S
Hastelloy C	54	17	15	5	4	0,04	0,08	1	1	2,5	0,35	0,003
Incalloy 800	32,78	-	21,44	43,87	-	0,003	0,032	0,74	0,61	-	-	0,004
	și Cu=0,01; Ti=0,32; Al=0,19											

Tabelul 4

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A TITANULUI ȘI A ALIAJULUI DE TITAN

Tip	Compoziție chimică (%)					
	Mo	O	N	Fe	Al	Ti
Ti	-	0,056	0,045	0,095	0,05	rest
Ti-32Mo	32,10	0,160	0,015	0,160	0,05	rest

Celulele de testare au constat din vase de sticlă termostatate, prevăzute cu dop prin care trec: agitatorul, termometrul, un refrigerent ascendent și suportul de sticlă pentru epruvetele metalice de testat. Celulele sunt încălzite din exterior cu ajutorul unei rezistențe electrice ce înfășoară vasul până la jumătatea lui (corespunzătoare înălțimii soluției) asigurându-se astfel o încălzire uniformă a mediului de reacție; reglarea și menținerea temperaturii de lucru cerute se fac prin intermediul unui autotransformator.

În încercările experimentale de laborator s-a urmărit determinarea vitezei de coroziune prin metoda gravimetrică, tipului de atac al suprafeței metalice (examinare microscopică) și a coroziunii structurale prin analize metalografice.

Pentru determinările gravimetrice și studiile microscopice s-au utilizat probe paralelipipedice cu dimensiunile 40x20x2 mm; pentru studiile metalografice s-au confecționat probe tipice acestor tipuri de determinări.

Metoda gravimetrică permite exprimarea rezultatelor sub formă de indice gravimetric (v_{cor}) în $g/m^2.h$ sau indice de penetrație (P) în mm/an. Înainte de imersarea în soluțiile de testare, eșantioanele metalice au fost șlefuite pe hârtie metalografică, degresate în benzen la fierbere timp de 5 min, apoi decapate fiecare în soluțiile corespunzătoare, spălate cu apă, uscate în acetonă și la exicator timp de 2 h și apoi cântărite. Durata de testare a fost de 200 h. După scoaterea din soluțiile corosive, probele au fost curățate de produșii

Tabelul 5

VITEZELE DE COROZIUNE A MATERIALELOR METALICE TESTATE ÎN CONDIȚII DE LABORATOR

Material	Soluție L1 50° - 60°C		Soluție L2 90° - 100°C		Soluție L3 90° - 100°C		Soluție R 90° - 100°C		Soluție N 60°C	
	v_{cor} (g/m².h)	P (mm/an)	v_{cor} (g/m².h)	P (mm/an)	v_{cor} (g/m².h)	P (mm/an)	v_{cor} (g/m².h)	P (mm/an)	v_{cor} (g/m².h)	P (mm/an)
Titan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ti-32Mo	0,0008	0,0015	0,0147	0,0280	0,271	0,531	0,0019	0,0037	0,0097	0,0190
Hastelloy	0,0008	0,0008	0	0	0,0153	0,0153	0,0025	0,0025	0,0020	0,0020
Incalloy	0	0	0	0	0,0016	0,0016	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
Uranus B6	0,0008	0,0009	0,0009	0,0010	0,0055	0,0061	-	-	0,0008	0,0009
Uranus S1	0,0027	0,0030	0,0012	0,0012	0,0015	0,0016	-	-	0,0011	0,0012
Uranus B6 modificat	0	0	0	0	0,0027	0,0030	-	-	0,0012	0,0013

Tabelul 6

GRUPELE DE STABILITATE PENTRU MATRIALELE METALICE TESTATE

Material	Soluție L1		Soluție L2		Soluție L3		Soluție R		Soluție N	
	Grupa stab.	Coef. stab.	Grupa stab.	Coef. stab.	Grupa stab.	Coef. stab.	Grupa stab.	Coef. stab.	Grupa stab.	Coef. stab.
Titan	perf.st	1	perf.st.	1	perf.st.	1	perf.st.	1	perf.st.	1
Ti-32Mo	f.stab.	2	stab.	4	rel.st.	6	f.stab.	2	stab.	4
Hastelloy	perf.st.	1	perf.st	1	stab.	4	f.stab.	2	f.stab.	2
Incalloy	perf.st.	1	perf.st.	1	f.stab	2	f.stab.	2	f.stab.	2
Uranus B6	perf.st.	1	f.stab.	2	f.stab.	2	-	-	perf.st.	1
Uranus S1	f.stab.	2	f.stab.	2	f.stab.	2	-	-	f.stab.	2
Uranus B6 modificat	perf.st	1	perf.st.	1	f.stab.	2	-	-	f.stab.	2

de coroziune prin periere, spălate cu apă, degresate în benzen și acetonă, ținute 24 h la exicator și apoi din nou cântărite.

S-a efectuat o examinare vizuală și o examinare microscopică urmărindu-se: schimbarea aspectului exterior (întunecare, acoperire cu pete etc.) apariția produșilor de coroziune și caracterul lor (culoare, consistență, aderență), distribuția produșilor de coroziune (uniformă sau neuniforma).

Apoi s-au calculat vitezele de coroziune sub formă de indice gravimetric și indice de penetrație și s-au încadrat metalele în grupe de stabilitate: perfect stabil (1), foarte stabil (2), stabil (3-5), relativ stabil (6 și 7), puțin stabil (8 și 9), instabil (10).

Rezultate experimentale

Rezultatele obținute prin metoda gravimetrică

Vitezele de coroziune sunt prezentate în tabelul 5, iar grupele de stabilitate în care se încadrează aceste materiale sunt prezentate în tabelul 6.

Analizând datele din tabelele 5 și 6 se constată că toate materialele testate prezintă viteze mici de coroziune încadrându-se în grupele de stabilitate perfect stabil și foarte stabil cu excepția aliajului Ti-32Mo, care în soluția L2 prezintă grupa stabil iar în soluția L3 este relativ stabil.

De asemenea, se poate constata că, deși vitezele de coroziune au valori mici, acestea sunt totuși mai mari în soluția L3, pentru toate materialele metalice, ceea ce s-ar explica prin aciditatea mai mare datorată conținutului mai ridicat în H_2SO_4 al acestei soluții, comparativ cu celelalte.

Examinarea vizuală și microscopică nu a relevat nici un fel de modificări ale culorii, nici un fel de pete sau depuneri de produși de coroziune.

Tabelul 7

ANALIZA METALOGRAFICĂ A MATERIALELOR METALICE

Soluţie	Observaţii
	Titan
L2	Nu prezintă coroziune
L3	Nu prezintă coroziune
N	Nu prezintă coroziune
	Ti-32Mo
L2	Prezintă uşoară coroziune superficială sub formă de microfisuri
R	Prezintă uşoară coroziune superficială sub formă de microfisuri
N	Nu prezintă coroziune superficială
	Hastelloy
R	Nu prezintă coroziune
L3	Nu prezintă coroziune
	Incalloy
L3	Nu prezintă coroziune
L2	Nu prezintă coroziune
	Uranus B6
L2	Prezintă coroziune superficială din care s-au propagat fisuri
L1	Nu prezintă coroziune superficială
L3	Prezintă uşoară coroziune la limitele **grăunţelor**
N	Nu prezintă coroziune
	Uranus S1
L2	Prezintă coroziune dezvoltată la limitele **grăunţelor**
L1	Prezintă coroziune dezvoltată la limitele **grăunţelor**
L3	Nu prezintă coroziune
	Uranus B6 modificat
L3	Coroziune pronunţată dezvoltată la limitele **grăunţelor**
L2	Coroziune pronunţată dezvoltată la limitele **grăunţelor** pătrunzând până la mijlocul secţiunii analizate
L1	Uşoară coroziune superficială care se propagă la limitele **grăunţelor**

Efectul mediilor corosive asupra coroziunii structurale a materialelor testate

În scopul obţinerii unor date mai complete asupra rezistenţei la coroziune, toate epruvetele expuse timp de 200 h în mediile agresive au fost analizate metalografic. Pentru a vedea modificările survenite în structura materialelor după expunere s-au efectuat analize metalografice şi pentru probele martor. Toate probele au fost analizate pe câte o suprafaţă. Rezultatele analizelor metalografice sunt prezentate în tabelul 7.

Din acest tabel rezultă că aliajele de nichel (Hastelloy şi Incalloy), precum titanul nu prezintă nici o formă de coroziune structurală, la oţelurile inoxidabile Uranus B6 (fig. 1). Uranus S1 (fig. 2) şi Uranus B6 modificat (fig. 3) apare o coroziune dezvoltată la limita grăunţelor precum şi fisuri de coroziune iar la aliajul Ti-32Mo (fig. 4) coroziunea superficială sub formă de microfisuri.

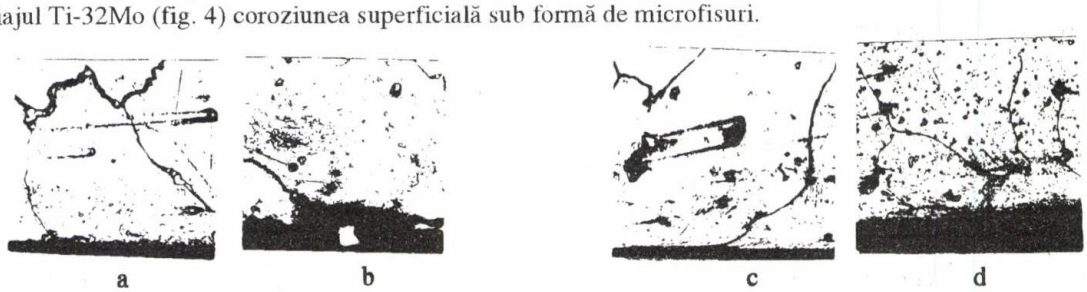
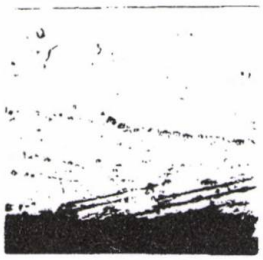
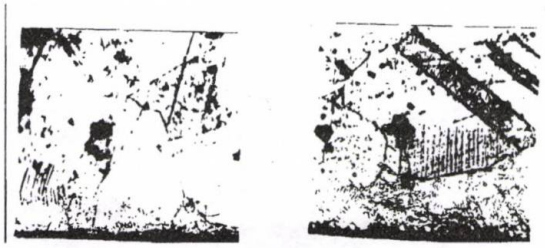


Fig. 1. Microfotografii pentru oţelul Uranus B6:
a - neexpus; b - în soluţie L2; c - în soluţie L1; d - în soluţie L3



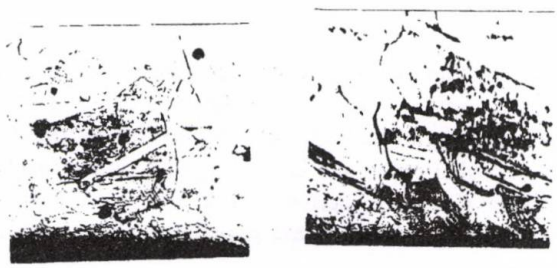
e

Fig. 1. Microfotografii pentru oțelul Uranus B6: e - în soluție N



a b

Fig. 2. Microfotografii pentru oțelul Uranus S1: a - neexpus; b - în soluție L2

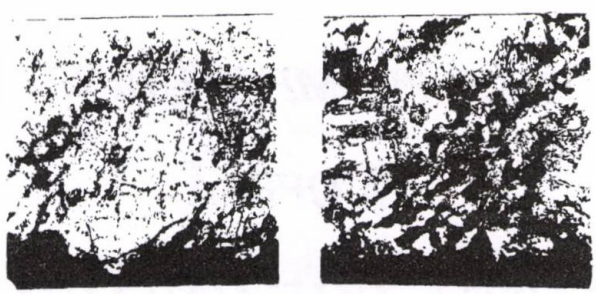


c d

Fig. 2. Microfotografii pentru oțelul Uranus S1: c - în soluție L1; d -în soluție L3

a b

Fig. 3. Microfotografii pentru oțelul Uranus B6 modificat: a - neexpus; b - în soluție L2



c d

Fig. 3. Microfotografii pentru oțelul Uranus B6 modificat: c - în soluție L1; d -în soluție L3

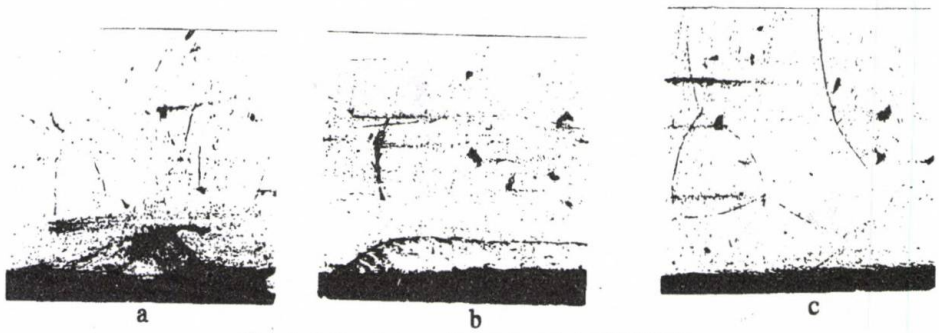


Fig. 4. Microfotografii pentru aliajul Ti-32Mo:
a - în soluție L2; b - în soluție R; c - în soluție N

Concluzii

Deși toate materialele testate prezintă viteze mici de coroziune, situându-se în clasa foarte stabil sau stabil iar examinările vizuale și microscopice nu au scos în evidență nici un fel de modificări ale aspectului exterior, analizele metalografice au arătat că oțelurile inoxidabile Uranus B6, Uranus S1 și Uranus B6 modificat și aliajul Ti-32Mo au dezvoltat coroziune la limita grăunțelor, propagată sub formă de fisuri, respectiv microfisuri, ceea ce reprezintă o formă periculoasă de atac și deci nesiguranță în cazul folosirii lor la construcția utilajelor; în schimb aliajele de nichel și titanul nu au prezentat coroziune structurală putând fi utilizate fără rezerve.

Bibliografie

1. RABALD, E., Corrosion Guide, Ed. II , Ed. Elsevier Publishing Co., Amsterdam, Netherlands, 1968
2. *** Metals Handbook, Properties and Selection of Materials, Ed. American Society for Metals, Metals Park, Ohio, SUA, **1**, 1961
3. TAVADZE, L.F., Zascita Met., **III**, 1967, p. 610
4. TOMASHOV, N.D., CERNOVA, G.P., RUSCOL, Y.S. și AYUYAN, G.A., Electrochimica Acta, 19, 1974, p. 159
5. GAD ALLAH, A.G. și MAZHAR, A.A., Corrosion, **45**, 1989, p. 381
6. GAD ALLAH, A.G. și MAZHAR, A.A., Corrosion, **46**, 1990, p. 306

Intrat în redacție: 19 III 1998

SERVICII COMPETENTE

ȘI CU PROMPTITUDINE

VĂ OFERĂ

SOCIETATEA CHIMINFORM DATA

BIOTEHNOLOGIE

Procese metilante - XI

C.Z.: 577.1

The paper presented the methylative processes for the very characteristic field of the quaternary basic metabolism (C, H, O, N)-the metabolism of the amino acidic derivatives. Are presented the methylative processes of the alkaloidic structures containing the orto-carboxylic group derivatives.

Are discussed the special role of the methylative processes in the synthesis of the compounds of anthranilic origin (like as N-methyl acridones).

The methylatives process is presented in conection with the pQM (para-quino-methanic) compound reactivity and also as a start point for the polycyclo-peptidic synthesis.

The methylative process is also presented in its involvement in the presence of the enol-carboxilyc and of the hydroxi-imide-carboxylic forms as a determinative element for these structures.

Producerea proceselor metilante, în cadrul metabolismului cuaternar de bază (C, H, O,N) este un fenomen deosebit de interesant chiar dacă nu întotdeauna înțeles pe deplin, mai ales atunci când este vorba de etapele timpurii ale acestui metabolism. Atunci când vorbim despre etapele tipurii putem să ne referim la metabolismul în cauză, în mod general sau la metabolismul de acest tip al unei anumite grupe taxonomice. În acest sens facem precizarea că în cele ce urmează vom face referire la acest metabolism al unor organisme aflate spre începutul proceselor evolutive ale acestui metabolism (cuaternar de bază). Cu alte cuvinte, facem precizarea că vom avea în vedere unii fungi, în mod special paraziți ai plantelor. Chiar dacă problema va interfera cumva cu metabolismul plantelor gazdă, interesul pentru subiect fiind suficient de mare, vom încerca să depășim acest impediment făcând, la timpul cuvenit precizările care se impun în mod necesar. În legătură cu cele prezentate se crede că cea mai potrivită linie metodologică de conduită ar fi să facem prezentarea și discuția compușilor N-metilați care prin structura lor generală se plasează în mod inechivoc în categoria chiar a fosilelor biochimice, astfel încât poziția lor de compuși situați la începutul metabolismului cuaternar de bază (C, H, O, N) în afara oricărei discuții.

În această postură sunt compușii din figura 1.

Compușii din figura 1 sunt în ordinea prezentării lor grafice, următorii: (I)-izocanóclavina (din Claviceps purpurea); (II)-costaclavina (din Claviceps purpurea); (III)-izopeniclavină (din Claviceps purpurea); (IV)-ergocriptina (din Secale cornutum); (V)-ergocornina (din Secale cornutum); (VI)-ergocristina (din Secale cornutum); (VII)-ergostina (din Secale cornutum); (VIII)-ergosecalina (din Claviceps purpurea) și (IX)-ergobasinina (din Secale cornutum).

Compușii din figura 1 ar putea fi considerați ca derivați ai acidului lisergic despre care am putea afirma că este el însuși un produs de sinteză destul de neobișnuit. Examinarea structurii compușilor (I) și (II) ne demonstrează faptul că suntem în fața procesului care încheie formarea structurii generale a acidului lisergic. O dată cu eliminarea apei între gruparea metilaminică și gruparea hidroximetilică ia sfârșit formarea structurii tetraciclice a compusului. Examinarea structurii compusului (I) (dar în mod egal a tuturor celor prezenți în figura 1) conduce la concluzia că această structură tetraciclică își are originea în molecula de triptofan. Urmărind structura acestor compuși, în general și în mod special pe cea a compusului (I), am putea face reconstituirea sintezei parcurgând etapele desfășurării sale în sens invers.

În figura 1 în structura compusului (I) am marcat, printr-un asterisc, atomul de carbon al triptofanului de la care a fost eliminată gruparea -COOH. De altfel, pentru mai multă claritate această grupare constructivă a moleculei triptofanului a fost prezentată în poziția pe care o ocupa înaintea decarboxilării, fiind plasată într-o paranteză, și legătura sa cu atomul de carbon triptofanic a fost marcată printr-o linie punctată.

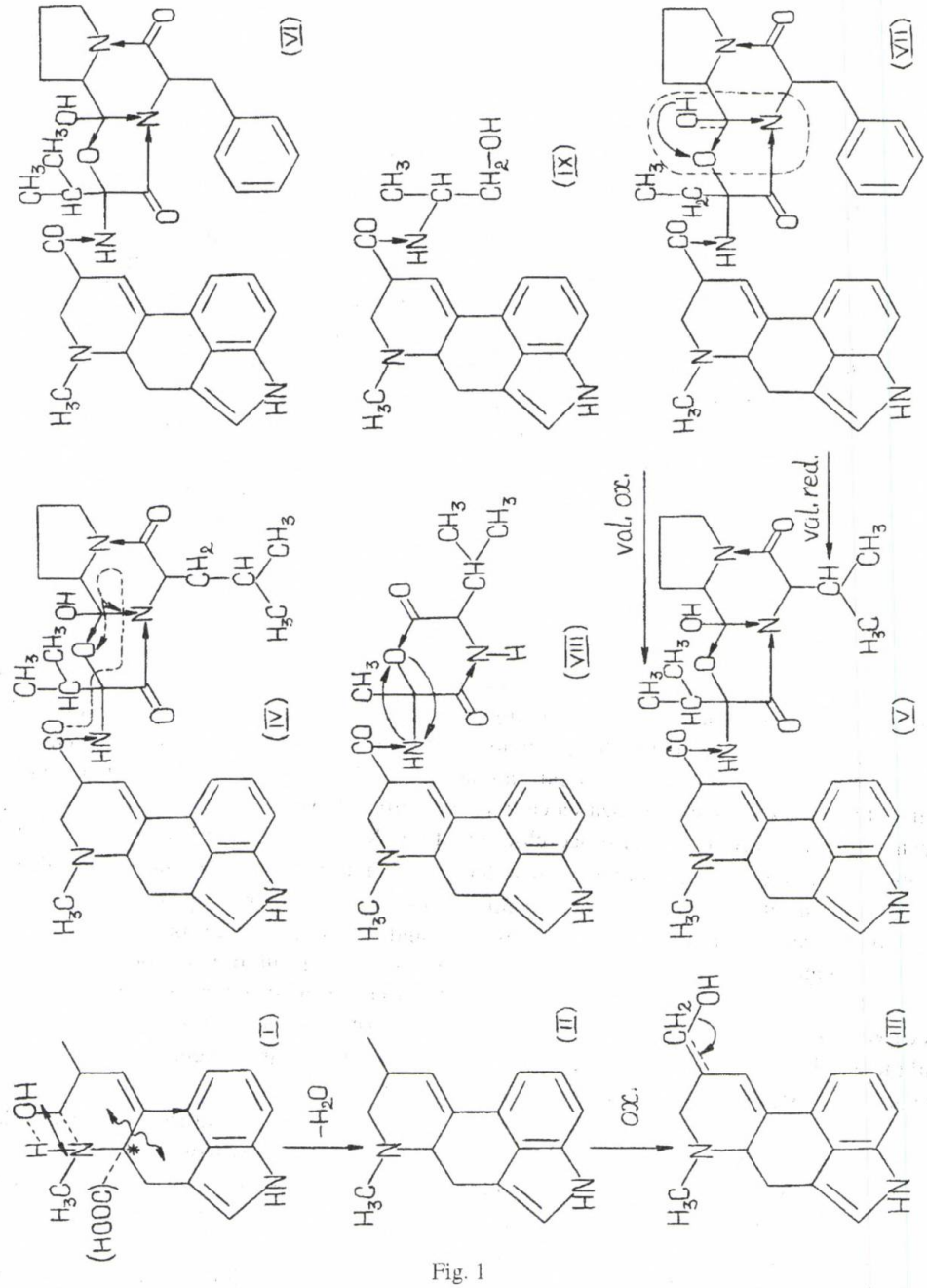


Fig. 1

Cu alte cuvinte compusul ar fi un derivat al unei N-metil-triptamine. Aceasta însă ar fi suferit (pentru a putea forma cele două cicluri suplimentare față de structura triptofanului) un proces alchilant sau, mai exact vorbind, un proces izoprenilant. Pentru a face vizibil acest fapt în reprezentarea structurală a compusului (I) am reprezentat, sub forma unei săgeți, legătura de valență prin care structura izoprenică se fixează la nivelul benzenic al triptofanului. În același scop am plasat o săgeată amficefală șerpuitoare în mod transversal pe o legătură carbon-carbon formată printr-un proces dehidrogenant (între gruparea CH purtătoare a funcțiunilor -COOH și $-NH_2$ și gruparea CH a extremității izoprenice fixate la nucleul benzenic triptofanic). Este necesară însă în această situație o anumită precizare în legătură tocmai cu procesul izoprenilării nucleului triptofanic. Pentru aceasta, însă, este necesar un recurs la o anumită comparație cu alte situații. Astfel, în cazul genului Aspergillus (dar și Penicillium) procesul alchilant al izoprenilării atacă pozițiile 2,5 și 7 din structura moleculei de triptofan. Să mai facem de asemenea precizarea că am făcut această comparație în perspectiva considerării unei situații evident paralele, cum este cea a echinulinei (produsă de Aspergillus echinulatus, amstelodamii etc.) compus în care triptofanul

este în același timp și izoprenilat, dar și partener al formării unei structuri diceto-piperazinice tipice. În această situație s-ar putea trage concuzia că izoprenilarea în pozițiile 2,5 și 7 constituie un marker taxonomic specific cel puțin al genului Aspergillus.

În mod egal și fără a contraveni acestei idei se poate considera că izoprenilarea acestor poziții (2,5,7) reprezintă situația normală, în timp ce izoprenilarea poziției 4, specifică pentru Secale cornutum și Claviceps purpurea ar putea fi considerată drept una specifică taxonomic acestora și în același timp una care este specifică unor etape evolutive ceva mai timpurii. De fapt, în acest sens pledează și tipul mai rudimentar de structuri *di-* și *tri*-cetopiperazinice cu care este asociat acest tip de izoprenilare (în poziția 4), așa cum se va observa în continuare în cadrul prezentării compușilor următori.

În fine, pentru a ieși puțin din ceea ce este specific structurilor sintetizate de Claviceps purpurea și a ne apropia de ceea ce au ele comun cu cele sintetizate de Secale cornutum vom observa în privința compusului (III) că el este un posibil produs de oxidare al compusului (II) procesul oxidativ fiind surprins în structura acestui compus exact la începuturile sale, el putând însă continua până la ultima sa limită, adică formarea grupei -COOH caracteristice acidului lisergic. În legătură cu această grupare carboxilică trebuie remarcat faptul că ei îi revine în economia structurii tuturor celorlalți compuși un rol substitutiv, în sensul că în formarea legăturii peptidice, care face legătura cu structurile *di-* și *tri*-cetopiperazinice, preia rolul grupării carboxilice originare a structurii triptofanice (eliminată prin procesul decarboxilativ). Am putea spune că acidul lisergic este aminoacidul din poziția amino-terminus a structurii polipeptidice și că în acest sens procesul metilant are un sens interdictiv procesului de elongație prin formarea unei L_P, eventuala acilare fiind eliminată alchilant prin procesul metilării.

Din acest punct de vedere, datorită tocmai procesului metilant se poate spune că în acest fel biosistemul demonstrează că în structura aminoacidică este considerată grupa aminică a structurii aminoacidice grupa metilată și nu grupa (nemetilată) a nucleului indolic al triptofanului. Ca aminoacid, așa cum este el considerat de biosistemele care îl sintetizează, acidul lisergic este un β-aminoacid, adică un compus de tipul β-alaninei (numai că unul tetraciclic și *di*-heterociclic).

Compușii următori sunt compuși dintre cei mai interesanți, doi dintre aceștia, adică (VIII) și (IX) fiind ceva mai simpli, în timp ce următorii patru, adică (IV), (V), (VI) și (VII) au o structură mult mai complicată.

Ceea ce este însă deosebit de caracteristic pentru compușii (IV), (V), (VI), (VII) și (VIII) este faptul că la formarea lor participă α-aminoacizi deosebit de particulari, adică α-amino-hidroxiacizi sau mai exact vorbind derivați aminici ai unor compuși care derivă de la acidul piruvic.

Astfel, în compusul (VIII) întâlnim derivatul aminat chiar al acidului piruvic (format prin adiția NH_3, la curgerea CO a acidului piruvic). În compusul (VII) întâlnim în aceeași situație acidul metil-piruvic sau homopiruvic. Dacă acidul piruvic poate fi considerat ca derivatul cetonic al alaninei, acidul homopiruvic poate fi socotit, la rândul său, ca derivatul cetonic al homoalaninei (ambii acizi fiind suficient de caracteristici structurilor proteice normale). Asupra acidului homopiruvic facem observația că este prezent în germenii de mazăre, dar și de secară. În cazul compușilor (IV), (V) și (VI) observăm prezența acidului dimetilpiruvic, corespondent al valinei (aminoacid foarte caracteristic structurii proteice și care a și fost reținut în acest sens de codul genetic).

Tot din categoria acestor α-amino- α-hidroxiacizi reamintim și acidul β-HO- β-fenilpiruvic prezent tot într-o structură dicetopiperazinică specială la a cărei formare participă acidul antranilic și a cărei stabilitate este asigurată tocmai de un proces metilant (cazul ciclopeninei). Pentru a considera situațiile cele mai simple să începem cu examinarea compusului (VIII) în a cărui structură observăm existența unui ciclu absolut remarcabil format după regula cuplajului antiparalel al dicetopiperazinelor. Numai că una dintre legături este o L_P în timp ce a doua este o L_E (legătură esterică). Iată un caz de dicetopiperazină în a cărei structură legătura peptică este însoțită de precursoarea ei legătura esterică, așa cum se va mai observa și în peptidele lineare. Cazul de față este însă extrem de important deoarece însăși structura dicetopiperazinică este, una din formele rudimentare de manifestare a L_P. Iată deci că, chiar în cadrul acestei structuri arhaice apare acest element încă și mai vechi care este legătura esterică. Am putea spune că suntem la limita dintre metabolismul ternar (C,H.O) caracterizat prin α-hidroxiacizi și cel cuaternar (C,H,O,N) caracterizat prin α-aminoacizi. Ceva mai mult dacă vom considera compusul (VIII) ca pe un derivat al α-HO-alaninei (așa cum și sunt ele în realitate) va trebui să observăm și faptul că el ar fi putut fi un compus dicetopiperazinic propriu-zis dacă la formarea ciclului ar fi participat grupa $-NH_2$ și nu -OH (care ar fi putut fi esterificată de gruparea -COOH lisergică). Iată însă că lucrurile nu stau astfel și acest fapt constituie o opțiune a sistemului (pe care în formulă am marcat-o prin două săgeți care sugerează

posibilitatea schimbării reciproce a poziției atomilor de O și N ai grupelor -OH și -NH_2 ai α-HO-alaninei). Rațiunea acestei opțiuni ar putea fi o anumită necesitate de a menține continuitatea pe cât posibil a unui lanț polipeptidic. Oricum, compusul rămâne un moment remarcabil de continuitate evolutivă legătură esterică —> legătură peptidică în etapa timpurie de manifestare a acesteia, adică o structură "dicetopiperazinică" esteropeptidică, dacă ne putem exprima astfel. În privința compusului (IX), cu o structură ceva mai simplă, am putea spune că ele reprezintă în raport cu compusul (VIII) o etapă mai timpurie în care α-HO-alanina se află înaintea procesului oxidativ, care să-i confere structura specifică. Astfel atomul de carbon numărul 2 are un atom de H în locul grupei -OH iar atomul de carbon numărul 1 este oxidat doar până la nivelul de alcool primar, în loc de a fi oxidat până la nivelul grupei -COOH.

Compusul demonstrează opțiunea pentru L_P formată de carboxilul lisergic și gruparea NH_2-alaninică. În privința proceselor oxidative, credem că acestea sunt inscriptibile cadrului general de sinteză al acestui tip de alcaloizi în cadrul celor două biosisteme (C.p și S.c.). În acest sens reamintim formarea dehidrogenantă a celui de al treilea ciclu (din structura lisergică) ca și formarea oxidativă a grupei carboxilice lisergice pornindu-se de la gruparea metilică izoprenică exociclică. În ceea ce privește compușii (IV), (V), (VI) și (VII), care sunt în fond formele finale ale acestui proces evolutiv de biosinteză (având și trăsătură specifică a diversității caracteristice acestui proces), putem spune că ei au un număr de trăsături absolut caracteristice care fac din ei un caz unic. În cele ce urmează vom încerca să facem o prezentare schematică a acestora.

1. Toți acești compuși au structură polipeptidică, la fel ca și anumite antibiotice, fapt care nu surprinde având în vedere funcțiunea lor antibiotică în raport cu anumite biosisteme (alcaloizi față de mamifere).

2. Toți acești compuși au structură triciclică în zona lor structurală polipeptidică, fiind compuși tricetopiperazinici (hibrizi, e drept).

3. În toți acești compuși, ca și în compusul (VIII), există o opțiune endociclică pentru legătura esterică. Acest fapt poate fi rezultatul stabilirii mai întâi a L_P cu participarea grupelor -NH_2 și -COOH (aceeasta fiind de origine lisergică), dar și al stabilității mai reduse a structurii esterice oricând susceptibilă de scindare conform unui mecanism prezentat prin cele două săgeți curbe paralele din formula compusului (VII).

4. În toți acești compuși L_P la care participă gruparea carboxilică de origine lisergică se formează prin acilarea grupei NH_2 a unor α-amino-α-hidroxizi acizi (sau altfel spus a formelor de adiție a amoniacului la unii α-cetoacizi de tipul acidului piruvic, fenomen indiscutabil legat de procesul transaminării, prin care se formează α-aminoacizi prin α-cetoacizi în reacția cu donori de NH_3).

De altfel în acest sens, al participării α-cetoacizilor atragem atenția asupra compusului (VII) în al cărui caz α-cetoacidul corespunzător (i.e. acidul α-cetobutanoic) se găsește doar în forma aminată în Secale cornutum ci și în germenii de secară, (dar și de mazăre, formarea α-aminoacizilor din α-cetoacizi prin transaminare fiind un proces general) plantă pe care fungul producător al compusului (VII) parazitează (adică Secale cornutum).

Altfel spus, fungul își extrage moleculele necesare nu numai din metabolismul propriu ci și din cel al gazdei.

Compușii (IV), (V) și (VI) au drept componentă α-HO. α-NH_2-acidică derivatul corespunzător valinei (acidul dimetilpiruvic), iar compusul (VII) derivatul corespunzător metil-alaninei (acidul metil-pirivic).

5. Toți cei patru compuși conțin prolina a cărei fruncțiune structurală ar putea fi aceea de a menține coplanaritatea, cel puțin parțială a structurii dicetopiperazinice (a celei hexagonale).

6. Gruparea -COOH a prolinei se manifestă în acestă situație în mod particular adoptând structura generală a unui derivat de grupă ortocarboxilică, -$C(OH)_3$. Formarea acestei structuri este posibilă prin adiția grupei -OH, a α-amino-, α-hidroxiacidului acilat de carboxilul lisergic și în același timp acilant al structurii dicetopiperazinice normale (formată din prolină și alt partener aminoacidic). Această situație a fost subliniată în structura compusului (VI) printr-un contur eliptic punctat.

7. Acești compuși conțin și o structură de tip *diceto* (de fapt cetohidroxi) piperazinică pentaciclică în care există o L_P particulară (rezultatul acilării duble a grupei -NH_2) și o L_E (legătură esterică) de asemenea particulară (rezultatul acilării grupei -OH a α-amino, α-cetoacidului de către gruparea CO a unei structuri dicetopiperazinice normale).

O situație interesantă o are compusul (V) care prezintă o anumită simetrie sub raportul "materialelor de construcție", adică al aminoacizilor componenți, în sensul că în afara prolinei și a acidului lisergic acest compus conține două forme ale valinei forma normală (notată cu Val_{RED} și forma oxidată (notată cu Val_{OX}).

Mai reţinem faptul că în funcţie de partenerul de reacţie al prolinei, în formarea structurii dicetopiperazinice normale (hexagonale), cei patru compuşi sunt de două tipuri: de tip aromatic, compuşii (VI) şi (VII) care conţin fenilalanina de tip alifatic, compuşii (IV) şi (V) care conţin leucina şi respectiv valina.

Desfăşurarea acilantă a sintezei celor două structuri ciclice este reprezentată în formula compusului (IV) de către săgeata punctată bifurcată. De asemenea în reprezentarea tuturor compuşilor am folosit săgeţi pentru valenţele apărute ca urmare a producerii unor procese acilante. Vârfurile acestor săgeţi au indicat în toate situaţiile sensul în care a decurs procesul acilant.

Ţinând cont de această reprezentare am putea considera aceşti compuşi drept structuri polipeptidice în care gruparea *amino terminus* este metilată interdictiv (împotriva unei eventuale elongaţii catenare pe calea unui proces acilant) iar gruparea *carboxi terminus* îşi menţine liberă gruparea -OH (din structura unei grupări amidice derivată de la o funcţiune ortoacid).

În fine, să mai constatăm faptul că pentru toţi compuşii din figura 1, cu excepţia compusului (VIII), în mod teoretic ar mai fi metilabile grupele >NH indolică şi -NH- amidică a primei L_P (cea a carboxilului lisergic). Cu toate acestea procesele metilante corespunzătoare nu se produc, singura grupare amino metilată rămânând cea provenind din gruparea aminică a triptofanului.

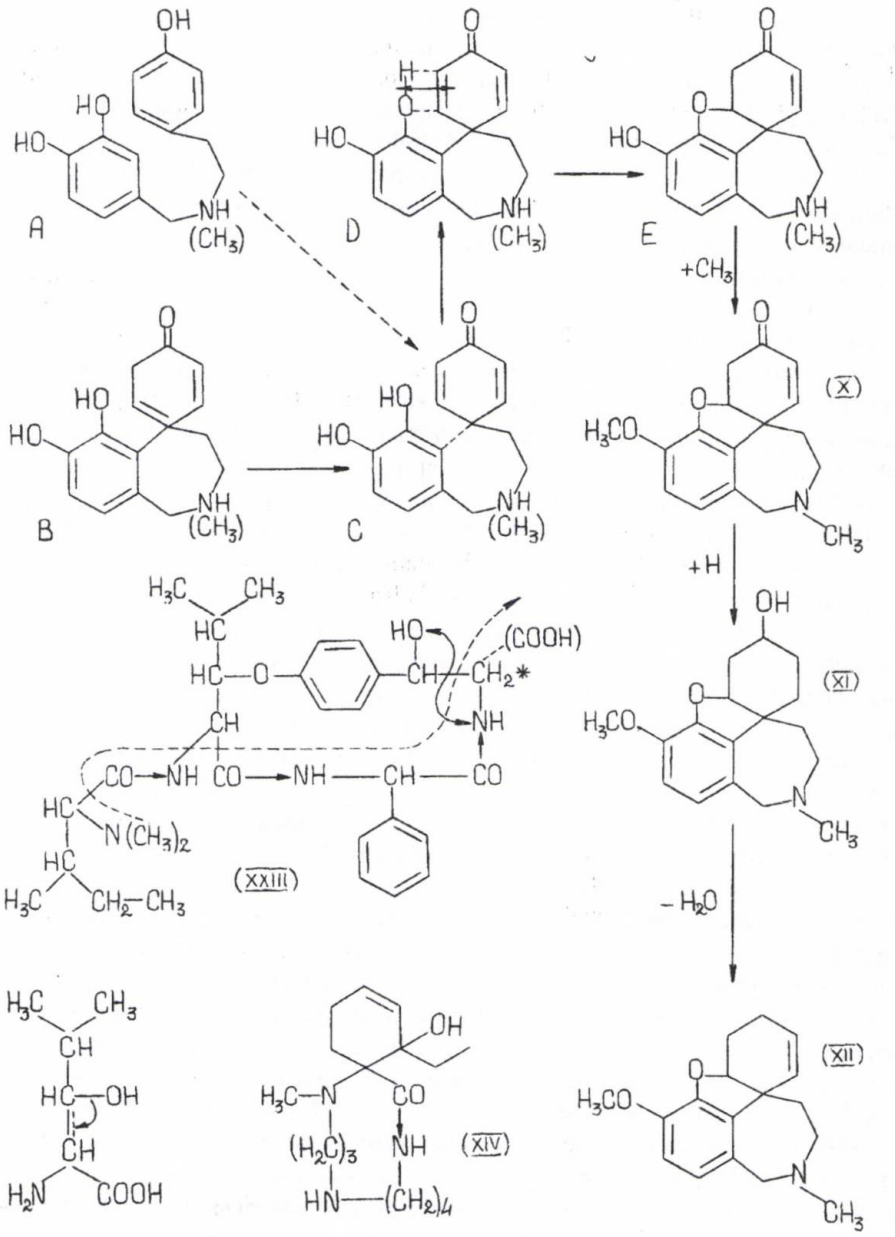


Fig. 2

Producerea proceselor metilante la atomul de azot în cadrul metabolismului cuaternar de bază poate avea loc, în principiu, în două moduri. Procesul metilant poate avea loc la sfârșitul unui proces general de sinteză având un caracter de finalizare a sintezei sau, din contră, procesul poate avea loc la începutul sintezei orientând desfășurarea ulterioară a acesteia. Două asemenea categorii de procese vor fi prezentate în figura 2.

Compușii din figura 2 sunt, în ordinea prezentării lor grafice, următorii: (X)-narvedina (din Narcissus sp. și Galanthus nivalis); (XI)-licorina (din Lycoris radiata); (XII)-galantamina (din Galanthus sp., Crinum sp. și Amaryllis belladona); (XIII)-pandamina (din Panda oleosa Pierre) și (XIV)-palustrina (din Equisetum palustre).

Așa cum se poate observa primii trei compuși prezenți în taxoni înrudiți derivă unii din alții prin procese metilante, reducătoare sau deshidratante. Caracteristica tuturor acestor compuși este prezența grupei metil la atomul de azot al heterociclului. Sinteza ar decurge conform opiniei lui G.H. Boit [1], după un model redat de secvența A—>B—>C—>D—>E, la care personal nu subscriem în totalitate.

Conform unei păreri a noastre mai demult expuse [2] procesul ar decurge prin varianta A—>G care presupune un proces de migrare prototropă transanulară.

De asemenea, nici mecanismul dehidrogenării ciclizante, care conduce la formarea heptaheterociclului nu ar putea fi cel simplu, din schema admisă de autorul menționat. Este foarte posibil ca cei doi atomi de hidrogen eliminați să fi fost cedați printr-un proces intramolecular (deci printr-o izomerizare), acceptorul fiind cei doi atomi de oxigen fenolici aflați sub forma unui sistem ortochinonic.

În privința disponibilității celor doi atomi de hidrogen de a-și părăsi pozițiile în favoarea stabilirii unei legături carbon-carbon, cel puțin un caz similar a mai fost prezentat [3].

Adiția grupei -OH fenolice la legătura dublă este însă un proces de fapt comun. Sinteza acestor compuși metilați ai azotului rămâne însă remarcabilă prin implicarea în desfășurarea ei a formării unui sistem a cărui structură este foarte apropiată de cea p.Q.M.-ică (parachinometanică). De asemenea deosebit de interesant rămâne și compusul format în urma dehidrogenării ciclizante. Acesta este un compus spiranic în care planul ciclului *p*-chinonic este perpendicular pe planul ciclului benzenic, iar gruparea fenolică -OH își va orienta atomul de hidrogen (destul de protonizat) perpendicular pe acest ciclu, astfel încât interacțiunea sa cu legătura dublă va fi favorizată suficient de mult pentru ca la un moment dat (după stabilirea unei L_H a protonului cu LD) să aibă loc adiția H^+ la atomul de carbon vecin grupei carbonilice.

Acest fapt, evident, va conduce la instalarea unei sarcini pozitive la celălalt capăt al fostei LD (legături duble) și a uneia negative la oxidrilul fenolic donor. Problema reacției acestui carbocation cu anionul fenoxilic nu are nimic special (mai ales în condițiile în care există asemenea facilități sterice).

Față de toate aceste procese care țin de metabolismul ternar fundamental (C,H,O) poziția metilării azotului (ca și însăși prezența acestuia, de altfel) apar ca periferice, iar metilarea atomului de azot, fiind însoțită de metilarea grupei fenolice -OH, s-ar putea ca fenomenul metilării să fie unul general fără o semnificație specială în raport cu atomul de azot.

Oarecum, în contrast cu această grupă de compuși, în care atomul de azot și metilarea sa apar ca fenomene periferice, următorii doi compuși, constituie, de fapt, urmarea la grupa celor din figura 1 (compușii lisergici).

Este vorba despre pandamină și palustrină, doi compuși incriptibili în grupa polipeptidelor ciclice. Dacă în privința palustrinei această încadrare ar mai putea da naștere la discuții (nu inutile) în privința pandominei este totuși suficient de clară).

Structura acestui compus ar putea fi definită ca fiind, în ansamblul său, ciclopeptidică, dar va trebui făcută precizarea că ciclizarea structurii polipeptidice se datorează unei legături eterice de tipul Ar-O-R (ceea ce, printre alte probleme, ridică și problema cine pe cine eterifică: grupa -OH fenolică grupa -OH alcoolică sau invers). Compusul conține un șir de trei L_P dintre care una exociclică și două endociclice și o legătură eterică. Compusul conține doi aminoacizi alifatici oarecum izomeri (α-hidroxileucina și N-*di*-metilizoleucina) și doi aminoacizi aromatici. Spunând doi aminoacizi aromatici ne referim la fenilglicool (un aminoacid necodificat) și la α-hidroxitiramină (sau p-hidroxilfenilcolamină) pe care o socotim derivatul decarboxilat al α-hidroxitirozinei. Pentru a sublinia acest fapt atomul de carbon la care a fost legată gruparea -COOH tirozinică este marcat cu un asterisc octogonal, iar grupa -COOH plasată într-o paranteză este legată de acel atom printr-o linie punctată, sugerându-se astfel structura originară a compusului. În privința celor doi aminoacizi subliniem că unul este de tip glicinic iar unul de tip alaninic (înțelegând prin aceasta că ei ar proveni din operația teoretică a înlocuirii cu radicali arilici a câte unui

atom de hidrogen din molecula aminoacizilor din care considerăm că provin). Asupra legăturii eterice facem precizarea că ea prezintă o anumită analogie cu L_{AS} (legătură aminică secundară) cam în felul în care legătura peptidică (L_P) prezintă analogie cu legătura esterică (L_E) pe care o substituie în mod evolutiv la trecerea de la metabolismul ternar de bază (C,H,O) spre metabolismul cuaternar de bază (C,H,O,N). De altfel această legătură eterică nu este chiar un accident, antibioticele macrolidice, nonactina, monactina etc. fiind o familie de compuși bine conturată și cu o anumită logică pe care nu o putem ignora atunci când vorbim despre polipetide ciclice (căci și polieterii ciclici ar putea fi considerați poliesteri fără grupe carbonil, iar relația poliesterilor cu polipeptidele nu este una de neglijat).

Dincolo de anumite diferențe, de altfel foarte vizibile, aminoacizii care încheie structura ciclică prin legătura eterică sunt de un același tip, ei fiind α-amino β-hidroxiacizi. Faptul că aminoacidul alifatic folosește gruparea sa β-oxidrilică pentru realizarea legăturii eterice care închide structura ciclică este un element material, o manifestare, a fenomenului formării structurii ciclice dar el constituie, în același timp, și un element cu o semnificație deosebită. dacă nu face recurs la o comparație cu α-amino, α-hidroxiacizii legați peptidic la carboxilul lisergic vom constata că ne aflăm în prezența unui fenomen înrudit.

Dacă și în cazul β-hidroxileucinei și al α-amino, α-hidroxivalinei, de exemplu, vom elimina gruparea -OH cu un atom de H de la atomul de carbon vecin vom obține unul și același tip de α-aminoacid alifatic nesaturat: $\rangle C{=}C\langle^{COOH}_{NH_2}$. Această situație ne conduce la ideea unui fenomen comun în metabolismul timpuriu al aminoacizilor, atunci când dintre multiplele structuri atipice se clarifică drumul spre tipul standard de aminoacid, adică cel cunoscut astăzi și consacrat prin procesul standardizării informaționale reprezentat de codul genetic.

(Urmare în Revista de Chimie nr. 6, 1998)

EXPOZIȚIA INTERNAȚIONALĂ
ȘI SIMPOZIONUL

"PERFORMANȚĂ ÎN CHIMIE '99"

SE VOR DESFĂȘURA ÎN PERIOADA

23-26 MARTIE 1999

LA SALA PALATULUI DIN BUCUREȘTI

Documentare

CHIMIE ORGANICĂ

Calixarenele-reprezentanţi noi ai supramoleculelor II. Calixarenele I_i sunt oligomeri ciclici care rezultă prin condensarea fenolului cu formaldehida. În acest articol sunt prezentate cele mai importante aplicaţii practice ale calixarenelor. Multe exemple se referă la extracţia diferiţilor ioni metalici din soluţii apoase precum şi alte aplicaţii bazate pe capacitatea de complexare a calixarenelor (polimeri aditivi, separarea moleculelor organice, catalizatori de transfer de fază, imobilizarea de matrice polimerice).

GABOR, B., Magyar Kémikusok , Lapja, **52**, nr. 9, 1997, p. 430

C.C.-A.

Sinteza aminoacizilor substituiţi ai N(-2-hidroxi-5-metil-fenil). Aminoacizii substituiţi ai N-(2-hidroxi-5-metil-fenil)-ului au fost obţinuţi de o echipă de cercetători de la firma Richter Gedeon din Ungaria prin trei metode: halogenarea acizilor carboxilici prin reacţii de substituţie nucleofilă; condensarea derivaţilor acidului α-cetocarboxilic; alchilarea reductivă cu α-cetoesteri. Avantajele şi dezavantajele acestor metode sunt dependente de ţinta moleculelor.

FISCHER, J., SZALAI, K., SZÖKE, K. şi DOBAY, L., Magyar Kémiai Folyóirat, **103**, nr. 7, 1997, p. 331

C.C.-A

CHIMIE FIZICĂ

Ultrasunetul în chimia organică de sinteză. Ultrasunetul de putere mare poate genera cavităţi în interiorul unui lichid şi prin aceste cavităţi se alimentează o sursă de energie, care poate fi utilizată pentru intensificarea unui mare domeniu de procese chimice. Astfel de utilizări ale ultrasunetului au fost grupate sub numele general de sonochimie. În articol se trec în revistă numai aplicaţiile în sinteza organică unde ultrasunetul se prevede că are o alternativă mai mare decât altele, şi mult mai tradiţională, aceste tehnici îmbunătăţind vitezele de reacţie şi randamentul produselor. În asemenea cazuri este de dorit alegerea de noi căi de sinteză. Se descriu, exhaustiv, aspectele fundamentale ale sonochimiei, echipamentul de laborator, reacţiile cu exemplificări despre "rolul" sonochimiei, unele aplicaţii ale ultrasunetului în sinteză (activarea metalelor, sinteza enzimatică, transfer de fază şi reacţii asemănătoare, sinteze diverse).

MASON, T.J., Chem. Soc. Rev., **26**, nr. 6, 1997, p. 443

C.C.-A.

ELECTROCHIMIE

Sinteza electrochimică a compuşilor organici II. Exemple de utilizare a compuşilor obţinuţi prin electrosinteză în practică. Exemplele prezentate în articol se referă la: reducere simplă, reducere prin reacţii nemenţionate sau menţionate anterior (partea I a articolului), hidroisomerizare, ciclizare, reacţii cu participarea metalelor alcaline amalgamate, oxidări simple, oxidarea însoţită de transfer de sarcină, substituţie anodică, reacţia Kolbe şi procese de dublă sinteză (cuplate).

DYLEWSKI, R.,Chemik, **50**, nr. 10, 1997, p. 264

C.C.-A.

POLIMERI

Polimeri pentru generarea energiei electrice. Pile de combustie. Celulele de combustie reprezintă o invenţie din secolul nouăsprezece dar a căror tehnologie s-a dezvoltat în secolul douăzeci. Sistemele de celule de combustie hidrogen-oxigen nu au fost competitive pentru zborul vehiculelor spaţiale. În acest caz sistemul de celule de combustie alcaline s-au dovedit din punct de vedere tehnologic apt pentru zboruri spaţiale şi sistemul electrolitic de polimer solid va fi un viitor competitiv. Criza energetică din 1973 a stimulat, cercetarea, dezvoltarea cât şi demonstrarea sistemului de celule de combustie pe bază de acid fosforic, carbonaţi topiţi, oxizi solizi şi electroliţi de polimeri, care utilizează hidrogen generat de gaze naturale, petrol sau cărbune pentru aplicaţii terestre. În articol se trec în revistă stadiul a cinci celule de combustie diferite, în special celulele de combustie cu electrolit de polimer solid.

LINARES, A. şi ACOSTA, J.L., Revista de Plàsticos Modernos, **74**, nr. 495, 1997, p. 244

C.C-A

ELECTROCHIMIE

Studiul ciclovoltametric al sistemului *p*-benzochinonă - p-hidroxichinonă pe electrozi de fibre carbon, platină şi fibre carbon platinate în soluţii de carbonat de propilenă. A fost cercetată prin metoda voltametriei ciclice comportarea în sisteme, redox a sistemului *p*-benzochinonă-*p*-hidroxichinonă pe electrozi de fibre de carbon în soluţii de carbonat de propilenă. S-a stabilit că, în absenţa protonului donor reducerea, ca şi oxidarea, au loc în două trepte separate de către un electron. Totuşi, în prezenţa unei cantităţi bimoleculare de donor proton, atât reducerea cât şi oxidarea, au loc reversibil, bielectronic, într-o treaptă. Caracteristicile electrochimice ale treptei reversibile bielectronice au permis o estimare perfectă a suprafeţei active electrochimice a electrozilor în carbonat de propilenă. Pentru acest raţionamet s-a propus procedeul de mai sus ca metodă de determinare electrochimică a suprafeţei active a electrozilor solizi în carbonat de propilenă deoarece sistemul cunoscut $Fe(CN)_6^{3-}$-$Fe(CN)_6^{4-}$ nu poate fi utilizat în aceste soluţii, deoarece sărurile de ferocianură au o mică solubilitate în carbonatul de propilenă.

PELEKOURTSA, A., MISSAELIDIS, N. şi JANNAKOUDAKIS, D., Chimika Cronika, New Series, **26**, nr. 1, 1997, p. 49

C.C.-A.

LACURI ŞI VOPSELE

Determinarea reziduurilor de lacuri şi vopsele în aerul evacuat din instalaţiile de vopsire. În momentul pulverizării în cabină, numai o poarte din picăturile de lacuri şi vopsele ajung la suprafaţa obiectului. Restul formează ceaţă (overspray). Această ceaţă este reţinută într-un echipament de extracţie şi separatorul de picături împiedică ca aceasta să se împrăştie în atmosferă. În practică, separarea se face printr-o filtrare uscată sau spălare cu apă. Separarea uscată are loc în instalaţii de dimensiuni mici, de exemplu, în cabine, unde consumul de lacuri şi vopsele este relativ scăzut. Gazele se aspiră împreună cu ceaţa cu ajutorul unui filtru cu pâslă care reţine particulele de lacuri şi vopsele. Filtrul se schimbă când a absorbit circa 4 kg/m^2 de extract uscat. În cabinele în care consumul de lacuri şi vopsele este mare se preferă separarea pe cale umedă. În acest caz picăturile se reţin cu o pânză de apă, care curge în lungul pereţilor cabinei pe care îi spală, apoi se dezlipesc şi se coagulează cu un aditiv. Vopseaua reziduală se separă din apă sub formă de noroi. Substanţele organice din aerul evacuat se determină prin diverse metode ca, cromatografie în fază gazoasă căldură de reacţie, olfotometrie.

WEINMANN, R., Pitture e Vernici, **73**, nr. 13, 1997, p. 10

C.C.-A.

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1998 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, Bucureşti,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344
Cititorii din străinătate se pot abona prin S.C. RODIPET SA. - P.O. BOX 3357,
fax. 0040-1-222.64.07 sau 222.64.39, telex. 11995 - Piaţa Presei Libere nr. 1, sect. 1, Bucureşti România

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

OFERTA

CHIMINFORM DATA

- TRANSFER DE TEHNOLOGII
- CERTIFICAREA CALITĂȚII PRODUSELOR CHIMICE ȘI PETROCHIMICE CONFORM NORMELOR EUROPENE (EN) ȘI INTERNAȚIONALE PRIN ***MARCA CCH***
- CERCETARE DOCUMENTARĂ PRIVIND BREVETELE DE INVENȚIE PENTRU DIVERSE TEHNOLOGII ȘI PRODUSE
- SERVICII INTERNET / INTRANET, REDACTARE DE PAGINI WEB
- EDITARE ȘI TIPĂRIRE DE REVISTE, CĂRȚI, BROȘURI, PLIANTE ȘI PROSPECTE
- IMPORT - EXPORT ÎN DOMENIUL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROCHIMICE
- ORGANIZARE DE EXPOZIȚII ȘI SIMPOZIOANE
- CURSURI POSTUNIVERSITARE
- BAZE DE DATE. PROCESAREA INFORMAȚIEI
- CERCETARE DOCUMENTARĂ DIVERSĂ
- SERVICII DE TEHNOREDACTARE ȘI TIPĂRIRE ASISTATĂ DE CALCULATOR
- SERVICII DE CONSULTING TEHNIC ȘI ECONOMIC
- SERVICII DE PUBLICITATE
- SERVICII DE TRADUCERE ȘI RETROVERSIUNE
- SERVICII DE BIBLIOTECĂ GRATUITE

CHIMINFORM DATA

ADRESA: CALEA PLEVNEI 139, 77131, SECTOR 6, BUCUREȘTI, C.P. 12-202
TEL.: 40-(0)1-637-2201; 40-(0)1-637-6500 / 103, 105
FAX: 40-(0)1-222-9165
ADRESA INTERNET: http://cdn-gw.pub.ro
E-MAIL: root@cdn-gw.pub.ro
CONT. NR.: 404 440 101 BCR FILIALA PLEVNA, BUCUREȘTI
REG. COM.: J40/11709/1991
COD FISCAL: R 434344

VERDER

VERDER vision

Noutăţi Tehnice. Nr. 2/1998

Stimaţi Domni,

Ne face plăcere să vă prezentăm nr. 2/1998 al revistei „Noutăţi Tehnice".

Vă aşteptăm în continuare la sediul nostru, unde, în cadrul expoziţiei permanente, puteţi vedea o mare parte din produsele noastre.

Nu ezitaţi să ne contactaţi. Suntem oricând doriţi la dispoziţia Dumneavoastră!

VERDERMIX - Mixere statice

VERDER continuă să investească în dezvoltarea mixerelor statice şi dinamice, astfel încât să poată obţine produse de o foarte bună calitate la preţuri rezonabile.

Principiile de funcţionare ale mixerului static VERDERMIX:
Mixerul static utilizează energia pompei utilizată în aplicaţia respectivă.
Amestecarea se realizează în două moduri:
1. Prin divizarea şi recircularea debitului de fluid. Această metodă este frecvent utilizată pentru debitele laminare, unde numărul lui Reynolds < 2000.
2. Prin crearea unei circulaţii rotative în jurul centrului hidraulic al fiecărui canal. Această metodă este utilizată atât pentru debite laminare, cât şi debite turbulente.

Aplicaţii:

- **Omogenizări**

Multe procese necesită omogenizarea materialelor miscibile. Un amestec este omogen atunci când concentraţia în fiecare punct este egală cu concentraţia medie.

- **Suspensii**

Cea mai utilizată aplicaţie în tehnologia mixerelor o reprezintă realizarea suspensiilor. Acestea se obţin prin distribuţia particulelor solide într-un lichid sau gaz.

- **Dispersii şi emulsii**

Dispersiile se obţin prin amestecul a două sau mai multe lichide nemiscibile, solide şi lichide sau lichide şi gaze. O dispersie este un amestec în două faze prin care volumele infinitezimale pot fuziona.
Emulsiile sunt amestecuri în două faze a unor volume foarte fine în care apar fuzionări foarte mici sau deloc (de ex. maioneza).

- **Schimbătoare de căldură**

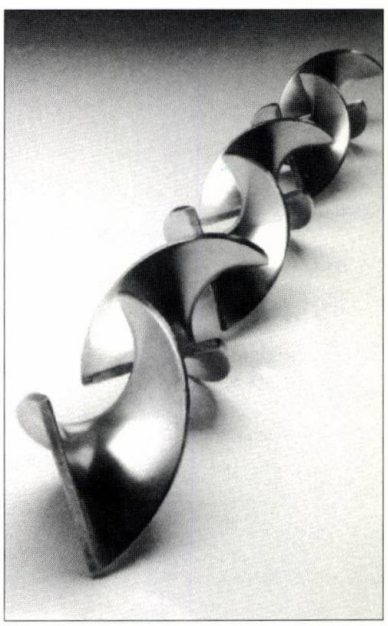
Procesarea materialelor vâscoase necesită deseori transfer de caldură şi omogenizarea termică. O problema critică ce apare la procesarea materialelor vâscoase, şi care este rezolvată prin folosirea mixerelor, este apariţia gradientului de temperatură pe direcţie radială.

Tipurile de interacţiuni:

- **Lichid - lichid:** în special omogenizări, suspensii, transferuri de căldură şi dispersii
- **Lichid - solid:** este necesară omogenizarea suspensiilor; viteza lichidului este mai mare decât viteza de sedimentare a particulelor
- **Lichid - gaz:** un caz practic de utilizare a mixerelor statice la dizolvarea/ dispersia gazelor in lichide

Avantaje:

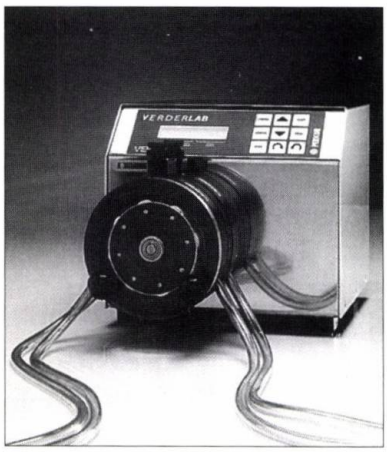
- Reacţie rapidă şi intensă între fluide şi/ sau gaze
- Uşor de instalat în sistemul de conducte.



VERDERMIX

VERDER România s.r.l., Şoseaua Viilor no.79, Sector 5, Bucureşti, Tel.: 40 1 -335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: A - Wien • **B** - Elversele - Temse • **CZ** - Praha • **D** - Daan • **F** - Eragnys/Oise • **GB** - Leeds • **N** - Tistedal • **NL** - Vleuten • **PL** - Wroclaw • **USA** - West Chester

VERDER vision



VERDERLAB

Mixerele sunt unităţi compacte, deseori construite cu aceeaşi dimensiune a conductei ca cea a instalaţiei dumneavoastră

- Consum redus de energie
- Costuri de intreţinere reduse
- Durată lungă de exploatare
- Preţuri scăzute.

Domenii de aplicaţie:

1. Industria chimică
2. Cosmetice
3. Vopsele, acoperiri, pigmenţi
4. Industria celulozei şi hârtiei
5. Tratamentul apelor reziduale
6. Industria alimentară

VERDERLAB

VERDERLAB - Pompe peristaltice nepulsatorii

Firma **VERDER** vă prezintă o nouă gamă de pompe - **PERICOR.**

Până acum, în pofida avantajelor implicite sistemului - protejarea produsului pompat şi posibilitatea exploatării in condiţii cu adevarat sterile - pompele peristaltice aveau dezavantajul prezenţei efectului pulsatoriu. Acest aspect a fost considerabil îmbunătăţit în seria Pericor cu două capete.

Rotoarele cu role presoare au fost înlocuite, realizându-se astfel o liniarizare superioară a curbei de debit. O altă soluţie pentru reducerea efectului pulsatoriu a fost găsită în forma eliptică a carcasei, ce permite creşterea şi scăderea lină a volumului de fluid transportat în interiorul furtunului.

În principiu, pompele **PERICOR** funcţionează cu cel puţin trei role. Există disponibile rotoare cu şase sau opt role, ce pot fi cumpărate sau schimbate ulterior.

Permanenta problemă a furtunului a fost eliminată definitiv: carcasa **PERIFIT**, prin alegerea materialului, poate oferi sprijin furtunului pe toată suprafaţa, eliminând uzura locală ce ar surveni astfel în dreptul opritorilor sau la nivelul muchiilor ghidajelor. Astfel s-a mărit considerabil timpul de viaţă al furtunului.
Forma carcasei **PERIFIT**, construită specific fiecărui tip de furtun, precum şi camerele disponibile în variante de diferite dimensiuni, participă împreună la poziţionarea optimă a furtunului.
Tot ansamblul, de la capul rotativ şi rolele presoare masive, montate pe o singură volantă, până la lagărele duble ale arborelui motor, realizează condiţia reglării precise a volumelor transportate.

În conceperea şi construirea pompelor, **VERDER** se bazează pe cunoştinţe dobândite în ani de experienţă ca utilizator, în special din activitaţi de producţie în domeniul farmaceutic şi al biotehnologiilor. Aici s-a simţit dintotdeauna necesitatea unei pompe peristaltice demontabile, care să îmbine avantajele inerente mecanismelor cu alte îmbunătăţiri de ordin tehnic.
Apariţia liniei **PERICOR** a însemnat un progres considerabil în ceea ce priveşte reducerea pulsaţiei, fixarea furtunului şi precizia în exploatare.

ProMinent - noua gamă de pompe beta

Caracteristicile performante ale bine cunoscutelelor serii CONCEPT şi Gamma Classic au fost înglobate în noua gamă de pompe acţionate cu solenoid **BETA**.

2 modele acoperă întreaga gamă de debite:

- BETA/ 4 este disponibilă în 7 clase de debite pentru un nivel al dozării de până la 20 l/ h, la o contrapresiune de 2 până la 16 bar
- BETA/ 5 este disponibilă în 5 clase de debite pentru un nivel al dozării de până la 32 l/ h, la aceeaşi contrapresiune.

VERDER România s.r.l., Şoseaua Viilor no.79, Sector 5, Bucureşti, Tel.: 40 1 -335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: A - Wien • **B** - Elversele - Temse • **CZ** - Praha • **D** - Daan • **F** - Eragnys/Oise • **GB** - Leeds • **N** - Tistedal • **NL** - Vleuten • **PL** - Wroclaw • **USA** - West Chester

VERDER vision

Caracteristici:

- Capetele de pompare sunt construite astfel încât să nu existe pierderi de presiune în camera de dozare, în condiţii de debit optim ale mediului dozat.
- Materialele capetelor de pompare sunt: plexiglass, polipropilena, PTFE şi oţel inoxidabil.
- Pentru mediile în care apar emiteri de gaze (de ex. hipoclorit) sunt disponibile capete de pompare cu auotoventilare (autorăcire).
- Construcţie modulară.
- Siguranţă ridicată în funcţionare - datorită facilităţii de limitare electronică a presiunii, pompa BETA asigură că operarea nu va fi întreruptă datorită suprapresiunii apărută în eventualitatea unor perturbaţii ale funcţionării.

Domenii de aplicaţie:

- Tratarea apelor
- Industria alimentară şi a băuturilor
- Industria farmaceutică
- Industria chimică.

VERDER RETSCH - Maşina de sitat pentru analize AS 200

Proces de sitare cu efect 3-d

Maşinile de sitat Retsch, pentru analize granulometrice, sunt utilizate în următoarele domenii: cercetare-dezvoltare, controlul de calitate al materiilor prime, precum şi controlul producţiei.

Modelul AS 200 cu variantele sale „control-digit-basic" permite fiecărui utilizator o selecţie a aparatului potrivit, funcţie de profilul şi bugetul individual.

Avantaje:

- rezultate exacte, reproductibile conform DIN 66165
- corespunde standardelor ISO 9001
- autocontrol şi reglare a amplitudinii oscilaţiei
- utilizare uşoară datorită designului ergonomic
- controlul şi evaluarea procesului de sitare cu ajutorul calculatorului
- costuri de investiţie şi întreţinere scăzute
- utilizabile pentru sitări uscate şi umede
- mişcare uniformă a materialului de sitat pe întreaga suprafaţă a sitei
- funcţionare fără zgomot (max. 65 dBA)
- mărimea vibraţiei poate fi setată de la 0 la 3 mm.

AS 200 control

AS 200 „control" corespunde celor mai înalte cerinţe de asigurare a calităţii. Maşina este prevăzută cu un microprocesor pentru reglarea mărimii amplitudinii oscilaţiei „AMPLIMATIC", unic în lume, ce conferă o siguranţă de 100% la reproducerea rezultatelor sitării.

AS 200 control corespunde tuturor cerinţelor unui laborator modern şi ergonomic.

Toţi parametrii sitării - nivelul, durata, intervalul vibraţiei - sunt afişaţi şi monitorizaţi digital.

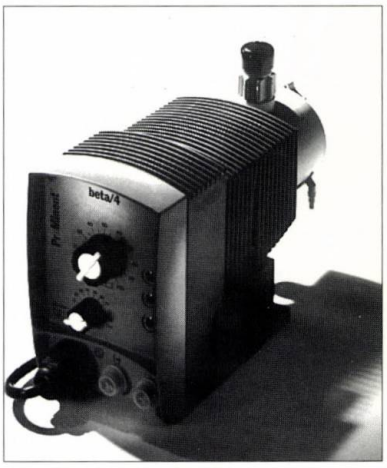
Cu ajutorul interfeţei integrate, unitatea poate fi conectată la un PC şi acţionată cu ajutorul unui software de evaluare SP 100 versiunea 1.07. Toţi parametrii sitării sunt selectaţi, modificările fiind afişate chiar în timpul sitării.

AS 200 digit

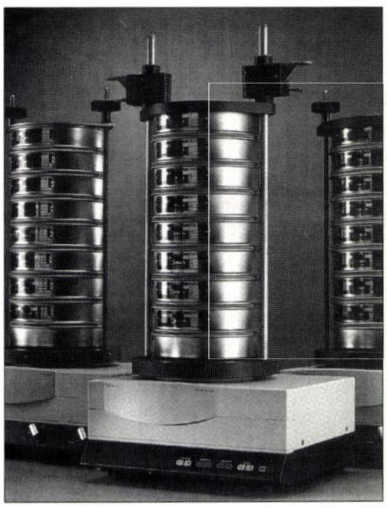
AS 200 digit se recomandă ori de câte ori sunt cerute afişarea digitală a duratei, intervalul vibraţiei, precum şi setarea analogă şi monitorizarea optică a vibraţiilor.

AS 200 basic

AS 200 basic este cea mai ieftină variantă a seriei. Acest model a fost special dezvoltat pentru ca operaţiile de sitare să fie realizate fără tehnologii digitale scumpe şi pentru un mai mare confort pentru utilizator.



ProMinent BETA



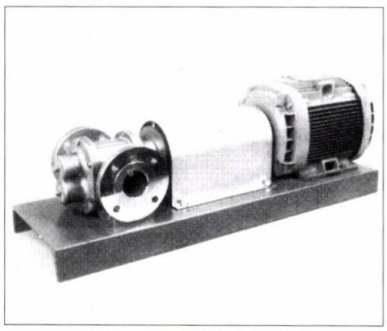
VERDER RETSCH AS 200

VERDER România s.r.l., Şoseaua Viilor no.79, Sector 5, Bucureşti, Tel.: 40 1 -335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: A - Wien • **B** - Elversele - Temse • **CZ** - Praha • **D** - Daan • **F** - Eragnys/Oise • **GB** - Leeds • **N** - Tistedal • **NL** - Vleuten • **PL** - Wroclaw • **USA** - West Chester

VERDER

VERDER **vision**

Sită



VERDERGEAR Liquiflo

Dispozitivele de prindere asigură siguranţă şi confort. Sitele, dispozitivele de prindere şi colectorul sunt disponibile funcţie de cerinţe şi de posibilităţile financiare ale clienţilor.

SITE RETSCH

Utilizări:

- Determinarea şi verificarea distribuţiei particulelor materialelor în vrac, cu granulaţie fină sau grosieră
- Separarea componentelor solid/ solid sau solid/ lichid, de diferite dimensiuni

Avantaje:

- Execuţia standardizată a ochiurilor, ramei şi etichetei conform DIN ISO 3310
- Rezultate precise datorită testării cvintuple a ochiurilor conform DIN ISO, ASTM, BS, NEN, AFNOR.
- Utilizare universală, pentru sitări manuale şi mecanice
- Pretabile sitării umede sau uscate
- Fără pierderi de material datorită etanşării dintre ochiuri şi rama sitei
- Utilizare uşoară datorită stivuirii exacte, stabile, a ramei metalice
- Certificat de calitate standard
- Optional certificat test individual conform ISO 9001

Dimensiunea particulelor:

- 20µm la 125 mm

Diametrul sitelor:

- 100/ 150/ 200/ 203 (8")/ 305/ 400 mm.

VERDER România vă oferă un program complet de echipamente **RETSCH** pentru prelucrarea solidelor.

Vă rugăm să ne contactaţi pentru orice informaţii referitoare la produsele noastre: concasoare, mori, divizoare de probe, maşini de sitat, alimentatoare, mixere.

VERDERGEAR

Pompe cu roţi dinţate seria LIQUIFLO

Seria Liquiflo de pompe cu roţi dinţate oferă utilizatorilor 11 variante constructive, pentru diverse nivele ale debitului.
Pompele cu roţi dinţate **VERDERGEAR**, seria **Liquiflo** sunt robuste şi rezistente, putând opera, datorită materialelor sale de construcţie: hastelloy C, titan, carbon şi ryton, cele mai corozive şi agresive substanţe chimice.

Avantaje:

- fără pulsaţii
- autoamorsante
- foarte sigure
- materiale rezistente la coroziune
- valori minime ale NPSH
- puţine piese de schimb
- acţionare cu cuplaj magnetic sau clasic

Domenii de utilizare:

1. Transportul lichidelor: în special pentru presiuni ridicate
2. Dozarea lichidelor: dozări precise
3. Medii corozive: datorită materialelor pentru construcţia carcasei, precum oţel inoxidabil, hastelloy, titan şi cel al roţilor dinţate, lagărelor şi plăcilor de uzură, precum PTFE, ryton, grafit, PEEK, ce sunt foarte rezistente din punct de vedere chimic. Cuplajul magnetic oferă protecţie totală împotriva scurgerilor.
4. Transportul lichidelor vâscoase: uleiuri, polimeri sau paste.

Date tehnice:

Gama de debite:	0-10 m^3/h
Presiuni:	până la 7 bar
Viscozităţi:	până la 30 000 mPas
Temperaturi	-40°C până la +320°C

Solutions in Process technology

VERDER România s.r.l., Şoseaua Viilor no.79, Sector 5, Bucureşti, Tel.: 40 1 -335 45 92, Fax: 40 1-337 33 92
Affiliated companies: A - Wien • **B** - Elversele - Temse • **CZ** - Praha • **D** - Daan • **F** - Eragnys/Oise • **GB** - Leeds • **N** - Tistedal • **NL** - Vleuten • **PL** - Wroclaw • **USA** - West Chester

AZUR Company

PRODUCES AND SELLS:

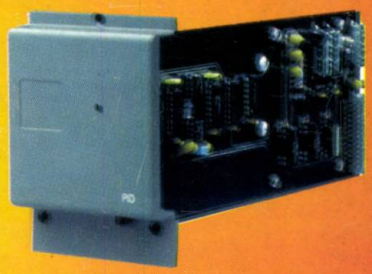
- synthetic resins
  - alkyd
  - melamine
  - indenes
  - carbamide
  - vinyl - acryl
- primers, dyes, enamels and lacquers
  - wood and metal
  - construction
  - furniture finishing: glassy, mat and silky
  - road markings
  - acryl-polyurethane types for cal metallic dyes
- Putties and thinners
- Soaps
- Glass fibre reinforced polyesters
- By cash payment discount will be granted

TIMIȘOARA

1-3, Constructorilor B-v.
1900, Timișoara, Romania
Phone: (004) 056/222139; 208250
Fax: (004) 056/222179
Telex: 71202

DANI GC 1000

gazcromatograf digital

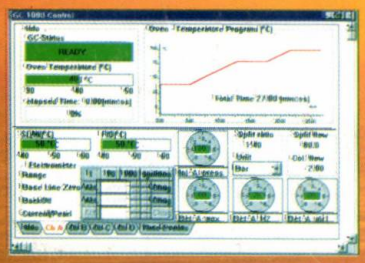


Detectori:

FID, TCD
ECD, FPD
NPD, PID
etc.

Specificaţii:

termostatare coloană: -100–450 °C
control digital al presiunii
4 injectoare
4 detectori



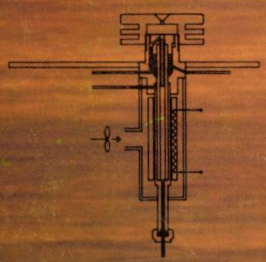
Versiune Stand Alone:

- stocare a 40 de metode analitice
- control digital a presiunii,

etc.

Control soft:

- control şi achiziţie date sub Windows



Injectoare:

On-column
Split/splitless
PTV
etc.

Autosamplere:

Head-Space
Lichide
Purge and trap
Tub desorbţie
etc.

CE ESTE NOU SUB SOARE?!

PREŢUL ATRACTIV...

Producător:
DANI
Strumentazione Analitica spa
Monza, Olaszország

Reprezentant:
ABL&E JASCO România S.R.L.
Str. Fîntînele 30, 3400 Cluj-Napoca • Tel./Fax: 064-187426
E-mail: ablerom@re.ro

CHIMINFORM DATA S.A.

E 1446 FF
8 000000 621092

Iunie 1998, vol. 49
Chem. Abs.
RCBUAU 49 (6) -1998
ISSN 0034 - 7752

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1983

REVISTA DE CHIMIE

6 '98

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

OLTCHIM
ROMANIA

vă oferă:

PRODUSE CHIMICE:

policlorurã de vinil (suspensie şi granule);
oxoalcooli (octanol,n-butanol iso-butanol);
solvenţi cloruraţi (percloretilenã, tetraclorurã de carbon, clorurã de etil, metil cloroform);
hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi);
apã oxigenatã ;
polieteri, polioli;
produse fitosanitare pentru agriculturã (insecticide,fungicide, erbicide şi acaricide);
produse pentru tratarea seminţelor;
ambalaje COEx pentru pesticide (0,5; 1; 5 litri).

MATERIALE DE CONSTRUCŢII:

RAMPLAST 2000 - profile pentru ferestre şi uşi din PVC
OLTPAN - panouri tip sandwich (foaie de tablã + poliuretan)
PANPLAST - panouri din PVC

TÜV CERT
ISO 9001
12 100 8304

OLTCHIM S.A.

Str.Uzinei nr.1; Rm.Valcea; 1000; ROMANIA
Tel: 050 /736101...5; Fax: 050 /735030; Telex: 48271; 48272

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

iunie 1998
vol. 49, pag. 389-452
Chem. Abs.:
RCBUAU 49 (6) 389-452 (1998)
ISSN 0034-7752

6

COLEGIUL DE REDACŢIE :
PETRU FILIP (preşedinte); MIHAI FLORESCU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN; FLORIN T. BADEA; GEORGE BAIULESCU; OLIMPIU BLEJAN; ŞTEFAN DOGARU; PETER GLÜCK; IONEL HAIDUC; SILVIU ISTRĂTESCU; VALERIU V. JINESCU; GHEORGHIŢA JINESCU; DUMITRU MARGHITA; NELIA MIHĂILĂ; IOAN OPRIŞ; MARIUS PECULEA; NICOLAE POPOVICI; IOAN PREJMEREANU; CONSTANTIN ROIBU; WALTER SCHMIDT; SEVER ŞERBAN; FELICIA TURCU; RODICA VÎLCU; IOAN ZGÂIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

T. DEHELEAN, NICOLETA VÂLCEANU, SIMONA PILAF şi SIMONA HORA	389-392	Fluorotenside pe bază de derivaţi ai acidului perfluorononanoic
T. HODIŞAN, MONICA CULEA, CLAUDIA CIMPOIU şi AGATHA COT	393-397	Studiul aminoacizilor liberi din extracte de plante. II. Separarea, identificarea şi determinarea cantitativă a aminoacizilor liberi din Fagus Silvatica prin cromatografie de lichide (CL) şi cromatografie de gaze (CG)
G. LOLOIU, O. MAIOR şi TEODORA LOLOIU	398-400	Chimia isatinei. Sinteza N-metil-5-feniltio-2,3-dicetoindolinei
I. SANDU, N. CALU, ILEANA POPESCU - CIOCÂRLIE şi CRINA ANCA SANDU	401-408	Obţinerea şi caracterizarea unor forme active de MnO_2 cu structură de bandă. II. Comportări unice de tip acido-bazic
S. CALAFETEANU şi T. LASZLO	409-413	O alternativă la metoda celor mai mici pătrate
N. TOTIR şi S. POPOVICI	414-417	Reducerea electrocatalitică a oxigenului pe electrozi de nichel modificaţi chimic cu Fe-tetrafenilporfirină
ANCA DUŢĂ, DIANA GEORGESCU şi D. GEANĂ	418-422	Echilibre lichid-vapori în sisteme binare de n-alcani cu asimetrie dimensională
ANA MARIA JOSCEANU, S. SMITH şi P. MOORE	423-428	Complexarea Cu(II) şi Ni(II) cu trei liganzi luminescenţi dotaţi cu grupări laterale {bis 2,2'-bipiridil)-2,2'-bipiridil-5-il-metil} Ru(II)
DUMITRA LUCAN, MANUELA FULGER, IOANA PÎRVAN şi GHEORGHIŢA JINESCU	429-437	Coroziunea îmbinării tub-placă tubulară din generatorul de abur în prezenţa depunerilor
P. VASILESCU şi NICOLETA UDREA	438-442	Un procedeu de extracţie pentru obţinerea uleiului de in
M. ZAMFIR	443-449	Biotehnologie Procese metilante. XI

CONTENTS

T. DEHELEAN, NICOLETA VÂLCEANU, SIMONA PILAF, SIMONA HORA
Fluorotenside based on Perfluorononanoic Acid Derivatives 389

T. HODIȘAN, MONICA CULEA, CLAUDIA CIMPOIU, AGATHA COT
A study on Free Aminoacids from Plant Extracts. II. Separation, Identification and Quantitative Determmination of the Free Aminoacids in Fagus Silvatica by Liquid Chromatography (LC) and Gas Chromatography (GC) 393

G. LOLOIU, O. MAIOR, TEODORA LOLOIU
Isatic Acid Lactam Chemistry. Synthesis of N-Methyl-5-Phenylthio-2,3-Dicetoindoline 398

I. SANDU, N. CALU, ILEANA POPESCU CIOCÂRLIE, CRINA ANCA SANDU
Preparation and Characterization of Some Active MnO_2 Forms Having Band Structure. II. Strange Acid-Basic Type Behaviour 401

S. CALAFETEANU, T. LASZLO
An Alternative to the Least Squares Method 409

N. TOTIR, S POPOVICI
Oxygen Electrocatalytic Reduction on Nickel Electrodes Chemically Modified with Fe-Tetraphenylporphyrin 414

ANCA DUȚĂ, DIANA GEORGESCU, D. GEANĂ
Liquid-Vapour Equilibrium in Binary n-Alkanes Systems with Size Asymmetry 418

ANA MARIA JOSCEANU, S. SMITH, P. MOORE
Cu(II) and Ni(II) Complexing with Three Luminescent Ligands Having Side {bis 2,2' Bipyridil)-2,2'-Bipyridil-5-il-Methyl} Ru (II) Groups 423

DUMITRA LUCAN, MANUELA FULGER, IOANA PÎRVAN, GHEORGHIȚA JINESCU
Corrosion at the Tube-Tube Plate Joint in the Steam Generator in the Presence of Deposits 429

P. VASILESCU, NICOLETA UDREA
Extraction Preocedure for Linseed Oil Production 438

M. ZAMFIR
Biotehnology. Methylating Processes. XI. 443

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

T. DEHELEAN, NICOLETA VÂLCEANU, SIMONA PILAF, SIMONA HORA
Des fluorotensides ayant comme principal élément les dérivés de l'acide perfluorononanoique 389

T. HODIȘAN, MONICA CULEA, CLAUDIA CIMPOIU, AGATHA COT
L'etude des aminoacides libres de l'extraites de plantes. II. La séparation, l'identification et la détermination cantitative des aminoacides libres de Fagus Silvatica par la chromatographie par élution et la chromatographie des gaz 393

G. LOLOIU, O. MAIOR, TEODORA LOLOIU
La chimie de l'isatine. Synthèse de N-metil-5-pheniltio-2,3-dicetoindoline 398

I. SANDU, N. CALU, ILEANA POPESCU CIOCÂRLIE, CRINA ANCA SANDU
L'obtention et la caractérisation des formes actives de MnO_2 avec de la structure de bande. II. Des comportements sans pareil de typ acido-bazique 401

S. CALAFETEANU, T. LASZLO
Une alternative à la méthode des plus petites carrés 409

N. TOTIR, S POPOVICI
La réduction électrocatalitique de l'oxygèn sur les électrodes de nickel modifiés chimique avec Fe-tetrafenilporfirine 414

ANCA DUȚĂ, DIANA GEORGESCU, D. GEANĂ
Des equilibres liquid-vapeurs dans des systemes binaires de n-alcans avec d'asymétrie dimensionelle 418

ANA MARIA JOSCEANU, S. SMITH, P. MOORE
La complexation de Cu(II) et Ni(II) avec trois complexants luminescents doués avec des groupes latérales {bis 2,2'-bipiridil)-2,2'-bipiridil-5-il-metil} Ru (II) 423

DUMITRA LUCAN, MANUELA FULGER, IOANA PÎRVAN, GHEORGHIȚA JINESCU
La corrosion du racord tube-plaque tubulaire dans le génertateur de vapeur en présence des dépôts 429

P. VASILESCU, NICOLETA UDREA
Un procédé d'extraction pour l'obtention d'huile de lin 438

M. ZAMFIR
Biotechnologie. Des processus méthylantes. XI. 443

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s'addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

T. DEHELEAN, NICOLETA VÂLCEANU, SIMONA PILAF, SIMONA HORA
Fluorotenside auf Basis von Derivaten der Perfluorononansäure 389

T. HODIȘAN, MONICA CULEA, CLAUDIA CIMPOIU, AGATHA COT
Studie zu den freien Aminosäuren aus Pflanzenauszügen. II. Separierung, Identifizierung und mengenmässige Bestimmung der freien Aminosäuren aus Fagus Silvation durch Flüssigkeits - (CL) und Gaschromatographie (CG) 393

G. LOLOIU, O. MAIOR, TEODORA LOLOIU
ISATIN-Chemie. Synthese von N-methyl-5-phenylthio-2,3-diketoindolin 398

I. SANDU, N. CALU, ILEANA POPESCU CIOCÂRLIE, CRINA ANCA SANDU
Gewinnung und Charakterisierung mancher aktiven Formen von MnO_2 mit Bandstruktur. II. Eigenartiges Verhalten sauer-basischer Art 401

S. CALAFETEANU, T. LASZLO
Eine Alternative zur Methode kleinster Quadrate 409

N. TOTIR, S POPOVICI
Elektrokatalytische Reduzierung des Sauerstoffs an chemisch Fe-tetraphenylporphyrinmodifizierten Nickelelektroden 414

ANCA DUȚĂ, DIANA GEORGESCU, D. GEANĂ
Flüssigkeit-Dampf-Gleicgewichte in binären Systemen von N-Alkanen dimenssioneller Asymmetrie 418

ANA MARIA JOSCEANU, S. SMITH, P. MOORE
Komplexverbindung von Cu(II) und Ni(II) mit drei Lumineszenzliganden, die mit seitlichen Gruppierungen {bis 2,2-bipyridil-2,2'-bipyridil-5-il-methyl} Ru (II) dotiert sind 423

DUMITRA LUCAN, MANUELA FULGER, IOANA PÎRVAN, GHEORGHIȚA JINESCU
Korrosion der Verbindung Rohr-Rohrplatte des Dampferzeugers in Anwesenheit der Ablagerungen 429

P. VASILESCU, NICOLETA UDREA
Ein Extractionsverfahren zur Gewinnung von Leinöl 438

M. ZAMFIR
Biotehnologie. Methylierende Prozesse. XI. 443

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

Prima Conferință Internațională a Societăților de Chimie din țările sud-est Europene "Științele Chimice și Industria"

1 - 4 iunie 1998, Halkidiki (Grecia)

În perioada 1 - 4 iunie 1998 în Grecia, la Halkidiki, s-a desfășurat prima Conferință Internațională a Societăților de Chimie din țările sud-est Europene intitulată "Științele Chimice și Industria", patronată de organizațiile naționale din Albania, Bulgaria, Cipru, Grecia, Muntenegru, România și Serbia.

În prima zi a lucrărilor, participanților la conferință li s-au prezentat scurte alocuțiuni de bun venit și gânduri de viitor din partea președinților Societăților de Chimie din țările sud-est Europene.

Din partea Societăților de Chimie din România mesajul a fost prezentat de președintele societății, Academician profesor V. Em. Sahini.

În cadrul celor trei zile au fost comunicate un număr de 1000 de lucrări din care: 7 conferințe plenare, 45 conferințe pe sesiuni, 65 comunicări orale și 883 comunicări poster.

La această primă conferință internațională, România s-a prezentat cu un număr de 165 de lucrări (1 conferință plenară, 4 conferințe pe sesiuni, 10 comunicări orale și 150 lucrări poster), ce au acoperit toate domeniile științelor chimice, inclusiv ingineria chimică.

Lucrările prezentate au avut drept autori: cadre didactice din facultățile de Chimie și Chimie Industrială din centrele universitare București, Cluj-Napoca, Timișoara, Iași, Craiova, Constanța, Oradea și Pitești, cercetători științifici din institute de cercetări (ICECHIM București, ICPEAR București, IMNR București, INR Pitești, ICIM București, ICSMCF București, INMF Măgurele), proiectanți (IPROCHIM București, PROCEMA S.A. Rm. Vâlcea) și specialiști din industrie OLTCHIM S.A. Rm. Vîlcea, CARBID-FOX Tîrnăveni, MATPUR S.A. București, FORMANCAR GLASS SRL București, TOFAN GRUP S.A. București etc.)

Scopul acestei conferințe, schimbul de idei și preocupări ale specialiștilor din domeniul științelor chimice, a fost pe deplin realizat.

În următoarele ediții, ca urmare a experienței acumulate, printr-o organizare tematică mai eficientă, se vor putea dezvolta și programe comune de cercetare științifică.

Conf. dr. ing. PAUL VASILESCU

TEODOR DEHELEAN
NICOLETA VÂLCEANU
SIMONA PILAF
SIMONA HORA

Fluorotenside pe bază de derivați ai acidului perfluorononanoic

C.Z.: 546.161

This work presents the results of our investigation regarding the surface properties of Li, Na, K salts of perfluorononanoic acid.
Of the investigation carried out we concluded that the obtained products had a surfactants behaviour with special surface properties.

Sărurile de litiu, natriu, potasiu ale acidului perfluorononanoic sunt compuși organofluorurați superficial activi anionici.

Cercetările întreprinse au urmărit obținerea unor informații referitoare la influența cationului asupra proprietăților superficiale ale compușilor obținuți.

Proprietățile de agent de suprafață ale acizilor perfluorocarboxilici și ale derivaților lor sunt influențate marcant de tăria legăturii F - C din lanțul perfluoroalchilic și de efectul inductiv al acestuia asupra electronegativității anionului [1-3].

Proprietățile supeficial active ale sărurilor cu cationi din grupa I A ale acestor acizi, care permit îmbunătățirea proprietăților de solubilizare, au fost studiate comparativ cu laurilsulfatul de sodiu (LSNa).

La obținerea acestor săruri s-au aplicat următoarele reacții:

$$MeOH + C_8F_{17}COOH \longrightarrow C_8F_{17}COO^-Me^+ + H_2O \quad (1)$$

$$MeHCO_3 + C_8F_{17}COOH \longrightarrow C_8F_{17}COO^-Me^+ + CO_2 + H_2O \quad (2)$$

$$Me = Li, Na, K$$

Hidroxizii metalelor din grupa I A sunt baze tari, iar acidul perfluorononanoic este și el un acid tare, astfel încât reacțiile sunt practic totale.

Lucrarea prezintă rezultatele cercetătorilor privind proprietățile superficial active și de utilizare a sărurilor de litiu, sodiu, potasiu, ale acidului perfluorononanoic, fiind aplicate în acest scop metode și tehnici experimentale corespunzătoare [2, 4-6].

Proprietățile superficiale deosebite ale acestor compuși îndreptățesc interesul pentru continuarea cercetărilor aplicative [7-10].

Partea experimentală

Sărurile acidului perfluorononanoic cu metale din grupa I A sunt substanțe solide în condiții normale. Compușii sintetizați sunt: $C_8F_{17}COO^-Li^+$, $C_8F_{17}COO^-Na^+$, $C_8F_{17}COO^-K^+$.

Tensiunile superficiale s-au determinat prin metoda inelului de platină, agreată de ISO, cu aparatul Krüss.

Dr. ing. TEODOR DEHELEAN, dr. ing. NICOLETA VÂLCEANU, ing. SIMONA PILAF, ing. SIMONA HORA, Academia Română, Institutul de Chimie Timișoara

Tabelul 1

VARIAȚIA TENSIUNII SUPERFICIALE A SOLUȚIILOR APOASE ALE COMPUȘILOR $C_8F_{17}COO^-Me^+$ UNDE Me=H, Li, Na, K, ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIE LA 20°C, COMPARATIV CU LSNa

Produsul	Tensiunea supeficială, în mN/m în funcție de concentrația procentuală, %							
	1,00	0,50	0,25	0,125	0,062	0,031	0,016	0,008
$C_8F_{17}COO^-$	18,50	18,80	19,00	20,00	29,50	38,20	45,00	50,00
$C_8F_{17}COO^-Li^+$	20,00	20,80	21,90	26,50	29,80	33,50	36,70	41,20
$C_8F_{17}COO^-Na^+$	18,00	18,50	28,50	34,90	39,50	43,20	45,50	50,00
$C_8F_{17}COO^-K^+$	*	*	23,70**	26,50	36,60	43,50	44,80	49,80
LSNa	38,70	38,82	38,90	43,06	51,69	57,79	62,40	65,40

* - solubilitate limitată

** - soluție saturată

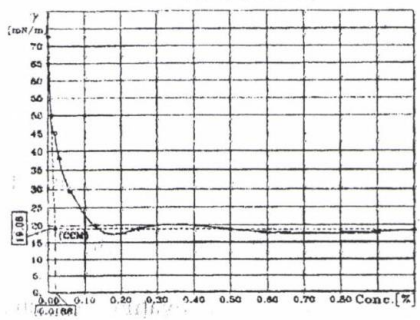


Fig. 1. Variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru produsul $C_8F_{17}COOH$

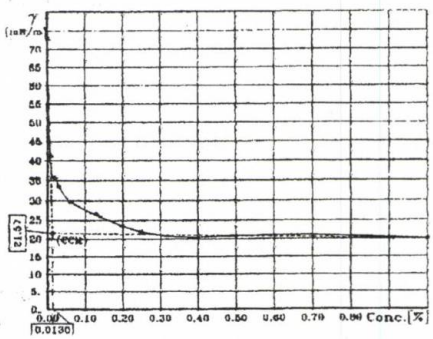


Fig. 2. Variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru produsul $C_8F_{17}COOLi$

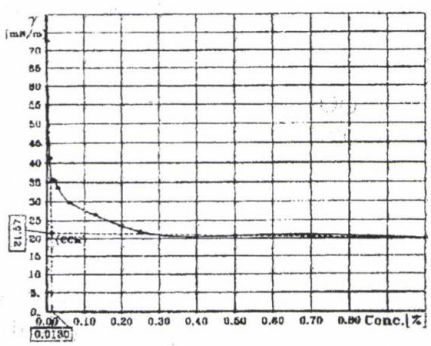


Fig. 3. Variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru produsul $C_8F_{17}COONa$

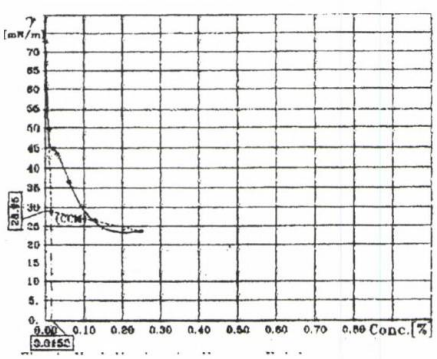


Fig. 4. Variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru produsul $C_8F_{17}COOK$

În acest sens s-au preparat soluții 1% în apă bidistilată care s-au diluat progresiv, măsurându-se de fiecare dată tensiunea superficială. Toate determinările s-au făcut la temperatura de 20°C.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele obținute și condițiile de determinare comparativ cu laurilsulfatul de sodiu (LSNa).

Din datele tabelului 1, folosind un program original de calcul și reprezentare grafică - programul TESCRIS.PAS, rulat pe un calculator IBM-PC 486, s-au determinat concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare (tabelul 4).

În figurile 1-4 sunt prezentate grafic variațiile tensiunilor superficale în funcție de concentrația în apă și determinarea concentrației critice micelare și a tensiunii superficiale corespunzătoare. În figura 5 sunt prezentate aceleași caracteristici pentru laurilsulfatul de sodiu (LSNa).

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE SPUMOGENE ALE COMPUȘILOR $C_8F_{17}COO^-Me^+$, CU Me=H, Li, Na, K la 20°C

Timp, min	Volumul spumei în cm^3, corespunzătoare produsului la concentrația, %										
	$C_8F_{17}COOH$			$C_8F_{17}COO^-Li^+$			$C_8F_{17}COO^-Na^+$			$C_8F_{17}COO^-K^+$	
	1,00	0,50	0,25	1,00	0,50	0,25	1,00	0,50	0,25	sol. sat.	0,125
0	235	325	315	525	400	375	450	340	150	175	175
5	227	305	295	452	378	314	425	300	128	129	135
10	210	290	285	411	361	302	390	276	127	127	15
30	190	262	276	260	325	276	369	251	121	51	5
60	177	251	250	110	275	225	352	165	120	26	-
120	170	230	235	100	175	150	315	90	100	5	-

Tabelul 3

CARACTERISTICILE SPUMELOR SOLUȚIILOR APOASE ALE COMPUȘILOR $C_8F_{17}COO^-Me^+$ cu Me=H, Li, Na, K, LA DIFERITE CONCENTRAȚII, LA 20°C

Produs	Concentrația, %	Timp de separare a 50% din lichid, s	Putere de spumare, cm^3	Stabilitatea spumei după 30 min	Coeficientul de spumare
$C_8F_{17}COOH$	1,00	600	235	80,85	4,70
	0,50	300	325	89,23	6,50
	0,25	180	315	87,77	6,30
	1,00	25	525	49,62	10,50
$C_8F_{17}COO^-Li^+$	0,50	20	400	81,30	8,00
	0,25	20	375	73,68	7,50
	1,00	300	450	82,00	9,00
$C_8F_{17}COO^-Na^+$	0,50	120	340	73,82	6,80
	0,25	10	150	80,66	3,00
$C_8F_{17}COO^-K^+$	sol. sat.	25	175	29,42	3,50
	0,125	20	175	2,80	3,50

Tabelul 4

PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI SUPERFICIAL ACTIVE ALE COMPUȘILOR $C_8F_{17}COO^-Me^+$ cu Me=H, Li, Na, K

Proprietăți	$C_8F_{17}COOH$	$C_8F_{17}COO^-Li^+$	$C_8F_{17}COO^-Na^+$	$C_8F_{17}COO^-K^+$*
Concentrația critică micelară, %	0,0188	0,0133	0,0189	0,0152
Tensiunea superficială corespunzătoare, mN/m	19,08	21,57	18,98	28,95
Timpul de udare a soluției 0,5%, s	2	1	2	3
Aspectul soluției apoase, 1%	limpede	limpede	limpede	limpede la 0,125%

* determinările sunt aproximate datorită solubilității limitate

Proprietățile spumogene s-au determinat prin metoda Ross-Miles [2]. În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele determinărilor pentru sărurile acidului perfluorononanoic.

Sărurile acidului perfluorononanoic cu Li, Na, K au proprietăți spumogene deosebite. Celelalte caracteristici ale spumelor s-au determinat conform STAS 577-68, iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Produsele obținute au putere de udare mare, apreciată prin timpi de udare mici. Rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabelul 4. Determinările s-au făcut conform STAS 6097-68.

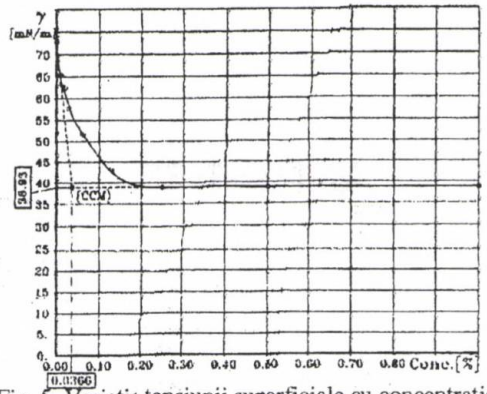


Fig. 5. Variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru produsul LSNa

Concentrația critică micelară a laurilsulfatului de sodiu, determinată în aceleași condiții a fost de 0,1179% iar tensiunea superficială corespunzătoare de 38,91 mN/m.

Concluzii

Sărurile acidului perfluorononanoic cu metale din grupa I A sunt fluorotenside cu activitate superficială deosebită în mediul apos.

În lucrare au fost prezentate rezultatele cercetărilor originale privind proprietățile superficial active și de utilizare ale sărurilor de litiu, sodiu, poatsiu ale acidului perfluorononanoic.

Pentru determinarea variației tensiunii superficiale în funcție de concentrație, s-a folosit metoda inelului de platină, utilizând tensiometrul Krüss.

Concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare, s-au determinat cu un program original de calcul, programul TESCRIS. PAS, rulat pe un calculator IBM-PC 486, care oferă acuratețe, rapiditate și prezentare grafică deosebite. Concentrațiile critice micelare determinate astfel sunt în domeniul 0,01-0,02%, iar tensiunile superficiale corespunzătoare sunt în domeniul 18-30 mN/m.

Proprietățile spumogene determinate cu metoda Ross-Miles au evidențiat puterea de spumare mare, precum și stabilități mari ale spumelor.

Puterea de udare a compușilor cercetați este deosebită și a fost apreciată prin timpi de udare care sunt foarte mici.

Lucrarea constituie o contribuție originală la caracterizarea unor compuși organofluorurați superficial activi.

Bibliografie

1. HUDLICKY, M., Chemistry of Organic Fluorine Compounds, Ellis Horwood Ltd., Ed. a II-a, Ed. John Wiley & Sons, New York, Londra-Sydney-Toronto, 1976, p. 546
2. ADAMSON, W.A., Physical Chemistry of Surface, Ed. a IV-a, Interscience Publication, John Wiley & Sons, Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 1982, p. 20, 158, 260, 369, 461
3. SHEPPARD, W.A., SHARTS, M.C., Organicheskaiya Khimiya Ftora, Ed. Mir, Moscova, 1982, p. 21, 118, 210
4. BALABAN, A.T., BANCIU, M și POGANY, I., Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983, p. 13
5. ISHIKAWA, N., SASABE, M., J. Fluorine Chem., **25**, 1984, p. 241
6. CHEN, L.F., MOHTASAM, J., GARD, G.L., J. Fluorine Chem., **42**,, 1989, p. 329
7. HOECHST A.G., Aliphatic Fluorochemicals, Ed. Hoechst AG, Frankfurt am Main, 1990, p. 3
8. BAYER AG., Bayer Fluorotenside Product Information, Leverkusen, 1991, p. 3
9. *** 3M (EAST)AG, Fluorad Product Information, Ed. 3M (EAST) AG, Rotkreuz, Switzerland, 1991
10. DEHELEAN, T., VÂLCEANU NICOLETA, BADEA, V., GUSATU, N., ENCEA, T., Zilele Academice Timișorene, 25-27 mai 1995, Ed. Mirton, Timișoara, 1995, p. 179

Intrat în redacție: 26 III 1997

TEODOR HODIȘAN
MONICA CULEA
CLAUDIA CIMPOIU
AGATHA COT

Studiul aminoacizilor liberi din extracte de plante

II. Separarea, identificarea și determinarea cantitativă a aminoacizilor liberi din Fagus Silvatica prin cromatografie de lichide (CL) și cromatografie de gaze (CG)

C.Z.: 547.466.1

In this paper we are presented the separation, the identification and the quantitative determination on the free amino-acids from Fagus Silvatica (beech) extract. We used three modern techniques: thin layer chromatography, high performance liquid chromatography and gas chromatography coupled with mass spectrometry. The presence of these amino-acids explained the utilisation of this extract in cosmetically and pharmaceutical products.

În ultimii ani industria farmaceutică și cosmetică utilizează tot mai mult extractele naturale din plante pentru obținerea unor principii active în unele afecțiuni, sau au rol important pentru organism sub aspect biologic și biochimic, deși compoziția completă și uneori chiar principiile active ale acestor produse nu sunt în totalitate cunoscute. Izolarea, identificarea și determinarea cantitativă a componentelor din plantele care manifestă activitate biologică sunt de mare interes în scopul studierii relației structură-activitate biologică.

Pentru testarea materialelor bioactive, metodele cromatografice, în general, s-au dovedit a constitui un mijloc indispensabil cercetătorilor care lucrează în domeniul biologiei vegetale. În afara posibilității de identificare a unor compuși activi (acizi organici, taninuri, flavone, carotenoide, steroizi, aminoacizi etc.), tehnicile cromatografice permit acest lucru și pentru metaboliții și intermediarii acestora, care nu mai posedă activitate biologică, dar sunt importanți în studiul proceselor metabolice [1,2].

Datorită posibilității de a analiza simultan un număr mare de probe (în general fără derivatizare) într-un timp relativ scurt, cu limite de detecție coborâte, cromatografia pe strat subțire (CSS) a fost folosită cu mult succes în analiza aminoacizilor liberi [3,4] folosind diverse tipuri de faze staționare. Astfel, silicagelul [5], silicagelul modificat [6] sau poliamida [7] au fost fazele staționare cele mai frecvent utilizate. Ca fază mobilă s-au folosit cu mult succes sistemele: *n*-butanol-apă; fenol-apă sau *n*-butanol-acetonă-acid acetic-apă.

Alături de CSS, cromatografia de lichide pe coloană cu fază inversă, pe bază de C_{18} ca fază staționară, este tot mai mult utilizată azi în scopul analizei componenților activi din extractele de plante. Ca fază mobilă se folosesc sisteme formate din acetonitril-soluție tampon pe bază de acetat [8, 9], fosfat [7, 10, 11], citrat [12] sau borat [13, 14]. În cromatografia de lichide detecția s-a făcut, în majoritatea cazurilor, prin fluorescență în urma derivatizării cu anhidridă ftalică [10, 14], cloruă de dansyl [7, 13, 15] sau chemiluminiscență [16] sau în ultraviolet după derivatizare cu 4-nitro-fenil-izo-tiocianat sau 2,4-dinitrofluorbenzen [17]. Unii aminoacizi sunt convertiți în compuși hidroxamici, cromatografiați sub această formă, iar vizualizarea se face prin pulverizare cu o soluție de clorură ferică 0,1 M în acid clorhidric 0,1 M [18].

Conf. dr. TEODOR HODIȘAN, chim. CLAUDIA CIMPOIU, , Universitatea "Babeș Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie;ing. MONICA CULEA, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară, Cluj-Napoca;chim. AGATHA COT, Universitatea Tehnică din Gdansk, Polonia

Cele mai spectaculoase rezultate în detecția și determinarea cantitativă a aminoacizilor s-au obținut prin cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă (CG / MS) [19-23] după o prealabilă transformare a acestora în compuși mai volatili.

În această lucrare se prezintă analiza aminoacizilor liberi extrași din frunze de *Fagus Silvatica* (*Fag*) prin CSS, HPLC și CG / MS.

Partea experimentală

Extracția aminoacizilor liberi

În ce privește izolarea aminoacizilor din plante, literatura indică diferite metode de extracție din material uscat, indicându-se diferite soluții de extracție: clorura de sodiu 5%, alcool etilic 75%, hidroxid de sodiu 0,25% [5], acid clorhidric 0,25 M [19], acid metasilicic [20] sau amestecul format din alcool metilic-acid clorhidric-apă (18 :1:1 v/v), când impuritățile au fost reținute în cloroform, iar aminoacizii liberi au fost concentrați pe o coloană schimbătoare de ioni de tip Amberlite IR-120 H și apoi eluți cu amonic 4N [7].

În această lucrare, 0,5 g plantă uscată s-au macerat cu 10 mL soluție acid clorhidric 1%. Extractul conține atât aminoacizi liberi, cât și proteine, care au fost separate prin precipitare cu o soluție apoasă de fosfowolframat de sodiu, $[Na_3P(W_3O_{10}]_4$ 10%. După centrifugare, soluția ce conține aminoacizi liberi, se trece printr-o coloană cu rășină schimbătoare de ioni de tip Amberlite IR 120H, fiind apoi eluată cu 50mL soluție amoniac 10%. Soluția obținută se evaporă la sec pe baia de apă și reziduul se reia cu 1 mL izopropanol 30%.

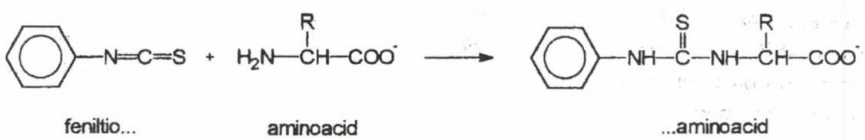
Separarea și identificarea aminoacizilor liberi prin cromatografie pe strat subțire (CSS)

În acest scop s-au folosit plăci de sticlă 20x20 cm acoperite cu celuloză (CEL 300-10UV 254, Macherey-Nagel) cu grosimea 0,1 mm. Cu o micropipetă s-a aplicat 1 µL din soluțiile standard ale celor 17 aminoacizi esențiali studiați (1 mg / mL), ca și soluția extractului din plantă.

S-a efectuat o dublă eluție într-o cameră N saturată, pe o distanță de 18 cm, folosind sistemul: *n*-butanol-acetonă-acid acetic-apă (35:35:7:23 v/v), proaspăt preparat înainte de fiecare eluție. După developare, placa a fost uscată mai întâi într-un curent de aer cald, pulverizată cu o soluție de ninhidrină 0,5% în alcool etilic, apoi menținută în etuvă la 105-110°C timp de 15 min. Identificarea aminoacizilor din extractul studiat s-a făcut prin compararea retenției și a culorii fiecărui component pe placă.

Separarea și identificarea aminoacizilor liberi prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC)

Aminoacizii din soluțiile standard, cât și din extractul de plantă au fost convertiți în derivați feniltiocarbamici, după reacția:



10 µL din amestecul sintetic ce conține aminoacizii standard derivatizați au fost injectați într-un cromatograf de lichide tip HP 1090 cu DAD, a cărui coloană (250 mm L x 4,6 mm I.D.) a fost umplută cu Lichrosher ODS 100-5, ca fază staționară. Ca fază mobilă s-a utilizat amestecul: acetat de sodiu 0,15 M (*p*H=6,5) - acetonotril, în gradient de concentrație de la 7% până la 20%, cu o viteză de curgere de 1 mL/min. Temperatura de lucru: 55°C, detecție la 254 nm, referință 500 nm. În același mod s-a analizat apoi extractul din plantă.

Separarea, identificarea și determinarea cantitativă a aminoacizilor liberi prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă (CG/MS)

Aminoacizii au fost convertiți în derivați N-trifluoracetil *n*-butil esterici [24-27] pentru mărirea volatilității, operație în urma căreia asparagina (Asn) și glutamina (Gln) se transformă în acid aspartic (Asp) și respectiv acid glutamic (Glu) [20-21]. Totodată, trebuie remarcat faptul că, aminoacizi ca histidina (His) și arginină (Arg) sunt foarte dificil de determinat sub cromatografie de gaze, motiv pentru care analiza prin cromatografie de lichide a fost un instrument complementar util.

S-a utilizat un spectrometru de masă Hewlett-Packard (Palo Alto, CA, USA) 5972 MSD combinat cu un cromatograf de gaze HP-5890. Aminoacizii derivatizați au fost injectați pe o coloană capilară (30 m x 0,32 mm) folosind ca fază staționară Durabond DB-5 (J&W Scientific Co., Rancho Cordova, CA, USA), depusă sub formă de film, cu o grosime de 0,25 µm. Ca gaz purtător s-a utilizat heliu. Separarea s-a realizat în program de temperatură 80-200°C, cu viteza 10°C/min, cu staționare la temperatura finală 10 mi.

Anhidrida trifluoracetică (TFAA) şi etaloanele de aminoacizi au fost procurate de la firma Merck (Darmstadt, Germania), iar clorura de acetil de la firma Fluka (Buchs, Elveţia). ^{15}N-glicina, 99,00 atom % a fost sintetizată în cadrul Institutului de Tehnologie Izotopică şi Moleculară (ITIM) Cluj-Napoca.

După extracţia aminoacizilor din plantă, soluţiei i s-au adăugat 10 µg glicină marcată cu ^{15}N, ca standard intern.

Derivatizarea a constat în esterificarea cu *n*-butanol/HCl 4 N (4:1 butanol/clorură de acetil, v/v), la partea C-terminală, la 110°C, timp de o oră, urmată de triflouracetilare cu TFAA: clorură de metilen (1:1), la 60°C, timp de 30 min [22,23]. Excesul de reactiv a fost îndepărtat după fiecare etapă, prin suflare cu argon, ultima uscare făcându-se la 0°C. Aminoacizii derivatizaţi au fost dizolvaţi în acetat de etil.

Amestecul etalon conţine 14 aminoacizi derivatizaţi, din care s-au injectat pe coloană câte 40 µg. S-au obţinut factorii de sensibilitate de răspuns la detectorul MS.

Identificarea aminoacizilor s-a făcut prin compararea şi interpretarea spectrelor de masă computerizată, utilizând biblioteca de spectre Willey şi biblioteca realizată în laboratorul de spectrometrie de masă al ITIM.

Prin tehnica aşezării pe un ion selectat (SIM) s-a determinat cantitativ glicina din probă, utilizând ionul m/z 154 şi m/z 155 al glicinei din probă şi al celei utilizate ca standard intern (IS). Faţă de glicină s-au determinat ceilalţi aminoacizi, în µg/g frunză uscată şi respectiv µmoli/g.

Rezultate şi discuţii

Cromatografia pe strat subţire

Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 1, în care sunt indicaţi aminoacizii prezenţi în extractul studiat, prin: "+" - intensitate slabă a aminoacidului, "++" - intensitate medie, "+++" - intensitate ridicată, " -" - aminoacid lipsă.

Examinând placa după developare, se poate observa prezenţa următorilor aminoacizi: prolină, glutamină, valină, asparagină şi glicină cu o intensitate ridicată şi respectiv alanină, tirozină, metionină şi izoleucină cu o intensitate mai slabă a culorii.

Tabelul 1

AMINOACIZII PREZENŢI ÎN EXTRACTUL DE PLANTĂ

Nr.crt.	Aminoacid	Intensitatea culorii
1	Asparagină (ASP)	+ +
2	Glutamină (GLU)	+ + +
3	Serină (SER)	-
4	Glicină (GLY)	+
5	Histidină (HIS)	-
6	Arginină (ARG)	-
7	Treonină (THR)	-
8	Alanină (ALA)	+
9	Prolină (PRO)	+ + +
10	Tirozină (TYR)	+
11	Valină (VAL)	+ +
12	Metionină (MET)	+
13	Cisteină (CYS)	-
14	Izoleucină (ILE)	+
15	Leucină (LEU)	-
16	Fenilalanină (PHE)	-
17	Lizină (LYS)	-

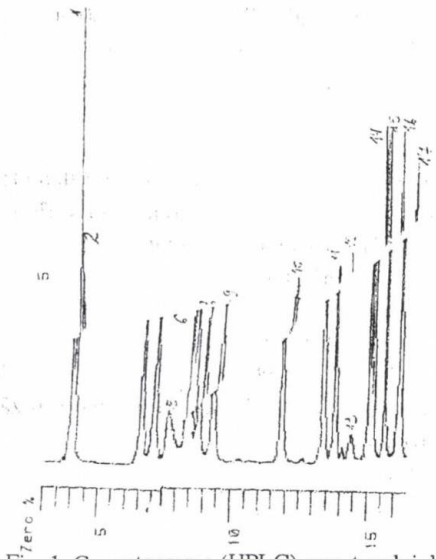


Fig. 1. Cromatograma (HPLC) amestecului de 17 o-aminoacizi standard

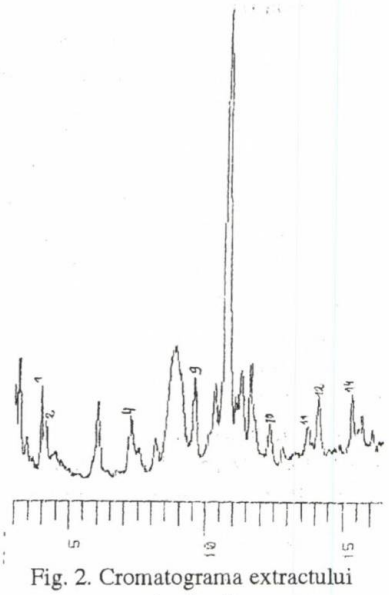


Fig. 2. Cromatograma extractului de plantă

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRII CANTITATIVE A AMINOACIZILOR DIN PLANTĂ

Nr.	Aminoacid	Masa moleculară	Factor de răspuns	Arie	µg / g	µmol / g
1	Alanină (ALA)	89	0,70	0,463	46,64	0,52
2	Glicină (GLY)	75	0,34	0,320	37,26	0,50
3	Valină (VAL)	117	0,68	0,937	97,48	0,83
4	Prolină (PRO)	115	0,74	24,720	2366,88	20,55
5	Asparagină (ASP)	133	0,62	0,717	82,49	0,62
6	Glutamină (GLU)	147	0,64	4,430	493,38	3,35

Cromatografia de lichide de înaltă performanță

În figura 1 este prezentată cromatograma celor 17 aminoacizi standard (cifra indicată pe figură corespunde aminoacidului numerotat în tabelul 1), iar în figura 2 este prezentată cromatograma extractului de plantă, din care se constată prezența acelorași aminoacizi identificați și prin CSS; asparagină, glutamină, glicină, prolină, tirozină, valină, metionină și izoleucină, dar nu apare deloc alanina.

Pentru a întări convingerea prezenței acestor aminoacizi în plantă, s-a injectat un amestec în raport 1:1 de extract de plantă și amestecul sintetic de aminoacizi, iar rezulatele sunt prezentate în figura 3, din care se constată că pentru fiecare aminoacid prezent în extract picul corespunzător acestuia în amestecul sintetic a crescut, evident, proporțional cu contribuția concentrației fiecăruia din extractul de plantă.

Cromatografia de gaze

Cromatograma extractului de plantă obținută prin această tehnică este prezentată în figura 4, iar în tabelul 2 sunt prezentate rezultatele analizei cantitative, cu toate detaliile necesare. Se confirmă și prin această tehnică prezența aminoacizilor identificați prin CSS și HPLC, apărând în plus leucina (cantitate foarte mică) și treonina. Cantitatea aminoacizilor liberi prezenți în extract este de circa 3,12 mg/g plantă.

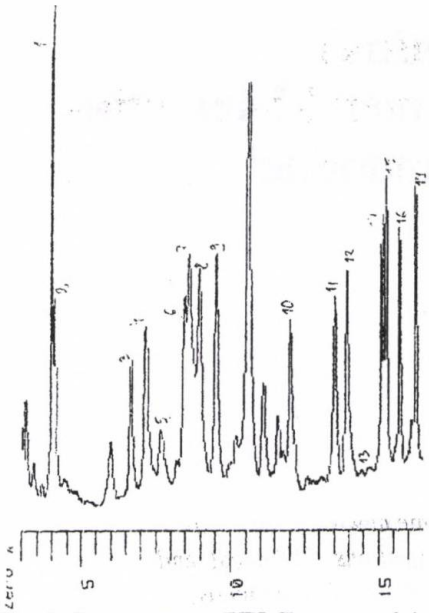


Fig. 3. Cromatograma (HPLC) amestecului de extract de plantă și amestec de aminoacizi standard (1:1)

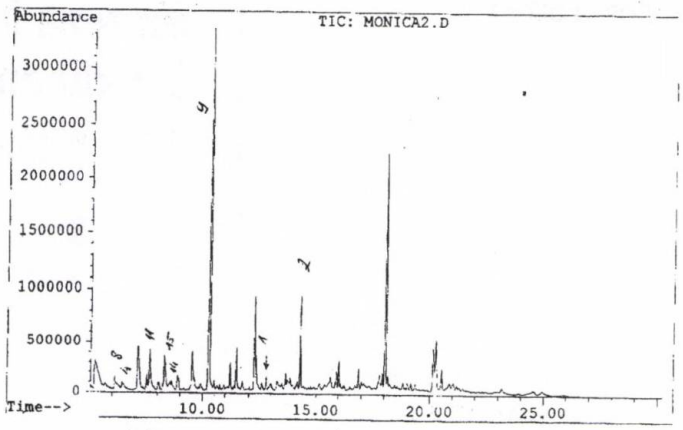


Fig. 4. Cromatograma (GC) extractului de plantă

Concluzii

Tehnicile cromatografice permit separarea, identificarea și determinarea cantitativă a aminoacizilor liberi prezenți în extractele de plante. În planta studiată, aminoacidul prezent în cantitatea cea mai mare este prolina, care are un rol important în sinteza proteinelor și regenerarea țesuturilor. De asemenea, acidul glutamic și aspartic au rol în transportul transmembranar. Datele obținute prin CG/MS sunt susținute de cele obținute prin CSS și HPLC.

Prezența aminoacizilor determinați explică utilizarea extractului din frunze de fag în produse cosmetice și farmaceutice.

Bibliografie

1. MANDAVA, N., Int. Lab., **5**, 1973, p. 51
2. DAVANKOV, V.A., Zavod. Lab., **58**, 1992, p. 1
3. YORK, H., FUNK, W., FISCHER, W. și WIMMER, H., Thin Layer Chromatography, 1a, VCH verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990
4. BRAZHNIKOVA, E.V. și POMAZONOV, V.V., Zavod. Lab., **59**, nr. 3, 1993, p. 22
5. ALI, M. și QEDRY, J.S., J. Ind. hem. Soc., **64**, 1987, p. 230
6. BHUSMAN, R. și ALI, I., J. Planar Chromatogr., **3**, 1990, p. 85
7. DE LOS ANGELOS BARCELONA, MARIA, J. Chromatogr., **238**, 1982, p. 175
8. CHIEN, Y., FU, Y., WANG, G., LI, W. și YANG, G., Yaown Fenxi Zazhi, **10**, 1990, p. 149; Anal. Abstr., **53**, nr. 3, 1991, p. 3F93
9. DA, S.L., Li, X.Y. și WANG, Z.H., Sepn., **10**, 1992, p. 348; Anal. Abstr., **55**, 1993, p. 6F135
10. SAUNDERS, J.A., MORRIS, S. și WYUNE, S.A., Chromatogram, **9**, nr. 1, 1988, p. 2
11. QIU, H.C. și WALTERS, F.H., Anal. Lett., **26**, nr. 8, 1993, p. 1799
12. MORTENSEN, J.V., J. Chromatogr., **209**, nr. 1, 1981, p. 41
13. TSURUTA, Y., DATE, Y. și KOHASHI, K.J., Chromatogr., **502**, nr. 1, 1990, p. 178
14. WANG, W. și LIU, H., Fenxi Huaxne, 14, nr. 9, 1986, p. 700; Anal. Abstr., **50**, nr. 6, 1987, p. 6D160
15. CSERHATI, T. și ILLES, Z., Chromatographia, **36**, 1993, p. 302
16. HE, L., COX, K.A. și DANIELSON, N.A.,m Anal. Lett., **23**, nr. 2, 1990, p. 195
17. COHEN, S.A., J. Chromatogr., **512**, 1990, p. 283
18. WALTERS, F.H. și QIU, H.C., Anal. Lett., **26**, nr. 8, 1993, p. 1787
19. SINGH, B.K., TECLE, B. și SHANER, D.L., J. Liq. Chromatogr., **17**, 1994, p. 4469
20. CULEA, M., PALIBRODA, N., CHIRIAC, N., MOLDOVAN, Z., MIU, N. și FRANGOPOL, P.T., Romanian J. Biophys., **1**, 1994, p. 43
21. PALIBRODA, N., CULEA, M., CHIRIAC, M., ATANASIU, F., FETU, L. și MOLDOVAN, Z., Seminars in Biophysics, 5, CIP Press București, 1988, p. 87
22. CULEA, M., NEAMȚU, S., PALIBRODA, N., BORZA, M. și NICOARĂ, S.J., Molec. Structure, **348**, 1995, p. 377
23. CULEA, M. și HACHEY, D.L., Rapid Commun. Mass Spectrom., **9**, 1995, p. 655
24. ROACH, D. și GEHRKE, G.W., Chromatogr., **44**, 1969, p. 269
25. ZUMWALT, R.W., KUO, K. și GERKE, C.W., J. Chromatogr., **57**, 1974, p. 195
26. KAISER, F.E., GERKE, C.W. și ZUMWALT, R.W., J. Chromatogr., **94**, 1974, p. 113
27. GABRYS, J. și KONECKI, J., J. Chromatogr., **276**, 1983, p. 19

Intrat în redacție: 8 VIII 1997

GEORGE LOLOIU
OVIDIU MAIOR
TEODORA LOLOIU

Chimia isatinei
Sinteza N-metil-5-feniltio-2,3-dicetoindolinei

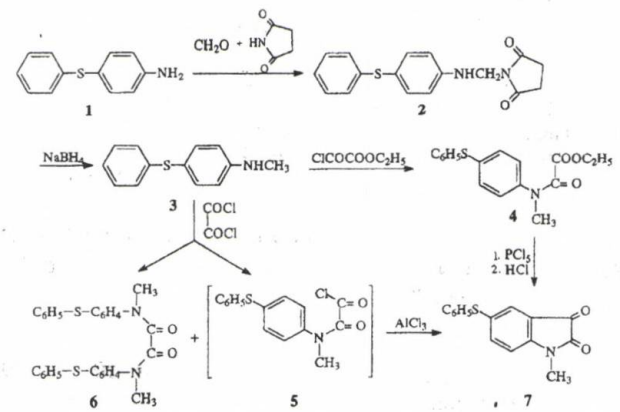
C.Z.: 547.442

Starting from p-(N-methyl) aminodiphenylsulfide some new isatin derivatives were obtained using R. Stollé and L. Baiocchi reactions. Chemical and spectral data suporting the structure of the newly synthesized compounds are also presented.

Deși isatina (2,3-dicetoindolina) este cunoscută de foarte mult timp [1,2], anumiți derivați sunt studiați și în prezent datorită aplicațiilor în diverse domenii ale compușilor din această clasă [3-5].

În continuarea cercetărilor privind sinteza și proprietățile unor isatine substituite [6], în această lucrare s-a studiat posibilitatea obținerii unor noi intermediari și a N-metil-5-feniltio-2,3-dicetoindolinei 7, folosind ca materie primă 4-aminodifenilsulfura 1.

N-metil-5-feniltio-2,3-dicetoindolina 7 a fost obținută prin două metode de sinteză a isatinelor substituite la atomul de azot și anume reacțiile R. Stollé [7] și L. Baiocchi [8] (schema 1).



Schema 1

Partea experimetală

Spectrele ^{1}H-RMN au fost înregistrate cu un aparat Varian A-60A în $CDCl_3$ folosind Me_4Si ca standard intern.

Dr. chim. GEORGE LOLOIU, prof. dr. chim. OVIDIU MAIOR, Universitatea București, Facultatea de Chimie, chim. TEODORA LOLOIU, Universitatea de Medicină și Farmacie, București

Spectrele IR au fost realizate folosind un spectrofotometru IR cu transformată Fourier FTS-135 Bio-Rad (în cloroform).

Spectrele de masă s-au obținut prin tehnica GC-MS, folosind un aparat Fisons GC 8000-MD 800.

p-Aminodifenilsulfura 1 a fost sintetizată conform literaturii [11].

Sinteza p-feniltio-anilinometilsuccinimidei 2

Un amestec de 9 g (0,045 moli) *p*-aminodifenilsulfură 1, 69,5 g (0,045 moli) succinimidă, 4 mL soluție formaldehidă 37% și 50 mL etanol se refluxează 2h. La răcire cristalizează 12 g (Rd.=86%) produs brut cu p.t.=129-131°C. După recristalizare din etanol se obțin 10,2 g cristale albe de *p*-feniltio-anilinometilsuccinimidă 4 cu p.t.=133-135°C.

Rf= 0,28 (Eluent eter de petrol : toluen : acetonă : metanol = 5:3.5:1:0.5-v/v/v/v). Vizualizare: H_2SO_4 concentrat-spot albastru.

IR ($CHCl_3$): 3412,8; 3058,2; 2931,2; 2884,8; 1604,9; 1499,5; 1476,8; 1436,7; 1323,6; 1293,3; 1264,2; 1182,2;1101,4; 820,7; 742,9; 692,5.

^{1}H-RMN (60 MHz, $CDCl_3$) : 2,60 (s, 4H, CH_2CH_2); 3,40 (s, NH); 4,80(s, 2H, NCH_2N); 6,51-7,40 (m, 9H, protoni aromatici).

Sinteza p-(N-metil)aminodifenilsulfurii 3

Un amestec de 14.2 g (0.045 moli) *p*-feniltio-anilinometilsuccinimidă 2, 1.69 g (0,045moli) borohidrură de sodiu și 140 mL CH_3CN se refluxează 3h. Amestecul de reacție se toarnă în apă, se neutralizează cu soluție apoasă de Na_2CO_3 5% și se separă stratul organic care se extrage în eter. După uscare pe $MgSO_4$ anhidru și îndepărtarea eterului prin distilare, se obțin 5 g (Rd.51%) *p*-(N-metil)aminodifenilsulfură 3, cu p.t.= 35-36 °C.

IR(KBr): 3412,3; 3058,01; 2930,5; 1599,3; 1508,7; 1450,8; 1322,3; 1182,05; 820,4; 742,5; 692,3.

^{1}H-RMN (60 MHz, $CDCl_3$) : 2,80 (s, 3H, CH_3); 3,73(s, 1H, NH); 6,40-7,43 (m, 9H, protoni aromatici).

Spectrul de masă m/z (%): 215 (M^+, 100); 199 (16), 183 (18); 138 (19); 77 (11).

Sinteza N-metil-N-(p-feniltio-fenil)oxamatului de etil 4

La o soluție formată din 1,5 g (0,007 moli) *p*-(N-metil)aminodifenil-sulfură 3, 0.6 mL (0.007 moli) piridină și 15 mL benzen, se adaugă prin picurare 0,9 mL (1,07 g; 0,007 moli) cloroglioxalat de etil. Amestecul de reacție se refluxează 30 min, apoi se toarnă în 20 mL apă și gheață. Benzenul se antrenează cu vapori de apă, iar stratul apos se extrage cu 20 mL clorură de metilen. După îndepărtarea solventului se obțin 1,3 mL N-metil-N-(*p*-feniltio-fenil)oxamat de etil 6, (Rd.= 68,9%, ρ=1,07).

R_f =0.52 (eter de petrol -toluen-acetonă-metanol, 5:3,5:1:0,5).

IR($CHCl_3$): 3027,7; 3012,7; 2987,4; 1742,6; 1670,02; 1492,13; 1441,2; 1221,5; 1117,3; 782,8; 726,4; 691,9.

^{1}H-RMN (60 MHz, $CDCl_3$) : 1,00 (t, 3H, J=7 Hz); 3,23 (s, 3H, CH_3); 3,93(q, 2H, J=7 Hz); 6,90-7,46 (m, 9H, protoni aromatici).

Spectrul de masă m/z (%): 315 (M^+, 87); 214 (PB, 100); 184 (20); 109 (17); 77 (14); 51 (12).

Sinteza N-metil-5-feniltio-2,3-dicetoindolinei 7

A. La o soluție care conține 6 g (0,046 moli) clorură de oxalil și 20 mL eter etilic anhidru, se adaugă prin picurare la rece o soluție formată din 5 g (0,023 moli) p-(N-metil)aminodifenilsulfură 3 și 20 mL eter etilic. Amestecul se refluxează o oră, apoi se îndepărtează eterul etilic și excesul de clorură de oxalil prin distilare. La clorura acidului [N-metil-N-(*p*-feniltio-fenil)]oxanilic 5 obținută intermediar, se adaugă cu răcire 6 g (0,045 moli) $AlCl_3$ anhidră și 60 mL CH_2Cl_2 iar amestecul se agită la temperatura camerei 24h. După ce se toarnă în 50 mL apă, stratul organic se spală cu 2x15 mL soluție 5% de $NaHCO_3$, apoi cu 2x15 mL apă și se usucă pe $MgSO_4$ anhidru. Solventul se distilă, obținându-se un reziduu care prin recristalizare din etanol conduce la 3,48 g (Rd.= 52 %) N-metil-5-feniltio-2,3-dicetoindolină 7 sub formă de cristale roșii, cu p.t.=105-106°C. R_f = 0,42 (eter de petrol : toluen : metanol : aceton(- 5 : 3.5 : 1 : 0.5).

Prin vizualizare cu acid sulfuric se obține o colorație roșu-închis.

În această reacție, se obțin de asemenea, 1,2 g N,N'-bis-metil-N,N'-bis-(*p*-feniltio-fenil)oxamida 6. Prin recristalizare din etanol se obțin 0,8 g cristale albe cu p.t.= 116-117°C.

B. La o soluție de 1,41 g (0,048moli) N-metil-N-(p-feniltio)oxamat de etil 4 și 5 mL clorură de metilen anhidră, se adaugă 1 g pentaclorură de fosfor. Amestecul de reacție se agită o oră la temperatura camerei, iar $POCl_3$ și CH_2Cl_2 se îndepărtează prin distilare la presiune redusă. Prin hidroliza 3-cloro-3-etoxi-oxindolului intermediar (cu 5 mL HCl 2N) se formează un precipitat roșu care se filtrează, iar după

recristalizare din etanol se obţin 0,72 g (Rd.= 60 %) N-metil-5-feniltio-2,3-dicetoindolină 7, cu p.t.=104-106°C.

IR (KBr) : 3080,5; 3058,5; 1747,4; 1610,7; 1478,1; 1447,4; 1325,5; 1112,1; 847,7; 739,8; 690,6.

^{1}H-RMN (60 MHz, $CDCl_3$) : 3,01 (s, 3H, CH_3); 6,60-7,61 (m, 8H, protoni aromatici).

Spectrul de masă m/z (%): 269 (M^+, 100); 241(43); 212 (89); 184 (18); 171 (13); 77 (17); 63 (15); 51 (20).

Rezultate şi discuţii

p-(N-metil)aminodifenilsulfura s-a obţinut prin condensarea aminei primare 1 cu succinimidă şi formaldehidă, urmată de reducerea *p*-feniltio-anilinometilsuccinimidei 2 cu $NaBH_4$ [9].

Reacţia Stollé prezintă dezavantajul că în prima etapă, alături de clorura acidului N-metil-N-(*p*-feniltio-fenil)oxanilic 5, se formează ca produs secundar N,N'-bis-metil-N,N'-bis-(*p*-feniltio-fenil)oxamida 6. Raportul molar 7:6 este influenţat de ordinea de adăugare a reactanţilor, fapt semnalat în literatură în cazul altor amine secundare [10]. Astfel, adăugarea treptată a aminei secundare 3 la clorura de oxalil conduce la un raport molar 4:1 al isatinei 7 şi al oxamidei 6 dacă se foloseşte în reacţie pentru doi moli de amină secundară 3 un mol de clorură de oxalil. Prin adăugarea inversă a clorurii de oxalil la amina secundară, se obţine un raport molar 2:3 între compuşii 7 şi respectiv 6.

Aplicând reacţia Baiocchi, randamentul în isatina 7 este mai mare cu 8%, iar prelucrarea amestecului de reacţie este mai simplă decât în cazul reacţiei Stollé.

Concluzii

- S-au sintetizat şi caracterizat fizico-chimic 5 compuşi noi.
- Metoda R. Stollé de sinteză a isatinelor substituite la atomul de azot prezintă dezavantajul că se formează ca produs secundar o *bis*-oxamidă - având drept consecinţă scăderea corespunzătoare a randamentului reacţiei.

Bibliografie

1. ERDMANN, L., J.Prakt.Chem. **22**, nr. 1, 1841, p. 257
2. LAURENT, A., J.prakt.Chem., **25**, nr. 1, 1842, 434
3. KREUTZBERGER, A., SCHROEDERS, H.H. şi STRATMANN, J., Arch. Pharm. **317**, nr. 9, 1984 p. 767; Chem.Abstr. **101**, 230071g, 1984
4. MATSUMOTO, S. şi KUMAMOTO, Y., J.Med.Chem. **11**, 1959, 187
5. KISHIBAYSHI, N., CHIWA, Y., HAYASHI, H. şi ISHII. A., J. Med. Chem. **36**, nr. 22, 1993, p. 3286, Chem. Abstr. **120**, 54437u, 1994
6. LOLOIU, G., LOLOIU, T., DRĂGHICI, C. şi MAIOR, O., Khim. Geterotsikl. Soedin., în curs de apariţie
7. STOLLÉ, R., J. Prakt. Chem. **12**, 128, 1930, p. 128
8. BAIOCCHI, L. Ann. Chim. Roma, **57**, 1967, p. 492
9. S.B. KADIN, J. Org. Chem. **38**, 1973, p. 1348
10. COPPOLA, G.M. şi SCHUSTER, H.F., J.Heterocycl. Chem. **26**, 1989, p. 957
11. HARRY SZMONT, H., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 1757

Intrat în redacţie: 4. III 1998

ION SANDU
NICOLAE CALU
ILEANA POPESCU-CIOCÂRLIE
IRINA-CRINA- ANCA SANDU

Obținerea și caracterizarea unor forme active de MnO_2 cu structură de bandă

II. Comportări unice de tip acido - bazic

C.Z.: 661.871

This paper presents the generation and the physico-structural, chemical and electrochemical characterization of 5 new chemically synthesized products (DMC); these have been used in studying the ion exchange processes, by immersion in the aqueous saline systems Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} and Al^{3+} and in the alkaline LiOH, NaOH and KOH solutions.

Thus, the experimental data regarding the unique, acid-base type behaviour of the 5 active products, brought to H^+ from, function of the immersion type and concentration, are given. These have been correlated with the data relating to the chemical analysis, BET specific surface, IR spectroscopy, humidity, samples pH, chemical and electrochemical activity, as well as with a series of data regarding the ionic and solvating rays of the inserted species, band structure characteristics, that is its chemical insertion capacity respectively.

Multitudinea aplicațiilor practice a diverselor forme active de MnO_2 a atras în mod firesc o atenție deosebită asupra studiilor privind comportarea lor în diverse componente electronice sau electrochimice active [1-18].

Corelația dintre proprietățile fizico-structurale și activitatea chimică și electrochimică, respectiv, dintre modul de preparare (sinteză) și comportarea acido-bazică, catalitică și catodică a MnO_2, este complicată datorită faptului că toate formele active, de diferite proveniențe: natural (DMN), chimic (DMC) sau electrochimic (DME), reprezintă sisteme sumative de două sau mai multe varietăți alotropice, cu domenii largi de compoziție și de repartiție a fazelor. Acestea depind în primul rând de modul de preparare (sinteză) sau de proveniență (ne referim la produsele naturale), dar și de natura tratamentului aplicat ulterior, ca de exemplu: natura și concentrația reactanților, temperatură, *p*H-ul soluțiilor, prezența germenilor de cristalizare și a unor ioni străini, alte tratamente fizice și mecanice etc. [2, 6, 7, 18-22]. Existența neomogenităților în structura cristalină a tuturor formelor active, cu repartiție statistică a fazelor este mai mult o regulă decât o excepție [23, 24]. Până în prezent nu se cunoaște o relație cantitativă între compoziție și proprietățile fizico-chimice. Totuși s-au stabilit corelații între compoziție și activitatea electrochimică pentru un număr restrâns de forme active [1,2]. Chiar și pentru o singură varietate alotropică, astfel de relații sunt greu de determinat, datorită complexității structurale a fiecărei forme active.

În schimb, se știe că dintre toate modificările cunoscute, formele γ, ρ, δ și η - MnO_2, obținute în general prin oxidarea anodică sau chimică a ionului Mn^{2+}, în mediu acid și la temperaturi cuprinse între 70...90°C sau provenite din unii noduli marini sau din alte minerale, rezultate în procese geologice hidrotermale la presiuni ridicate, sunt cele mai active din punct de vedere chimic și electrochimic. Dar și

Prof. dr. ION SANDU, chim. IRINA CRINA ANCA SANDU, Universitatea "Al. I. Cuza" Iași - Centrul Mitropolitan de Cercetări TABOR, prof. dr. NICOLAE CALU, chim. ILEANA POPESCU CIOCÂRLIE, Universitatea "Al. I. Cuza" Iași, Facultatea de Chimie

acestea sunt impurificate într-un grad mai mare sau mai mic cu alte modificații alotropice; separarea lor ca faze omogene pure fiind imposibilă.

Din această cauză, chiar și atunci când produsul satisface toate cerințele de puritate și structură cristalină, de cele mai multe ori se observă că diverse probe din aceeași categorie se comportă chimic și electrochimic diferit, iar pentru un anumit grad de impurificare (deseori foarte mic) se poate afecta și modelul Debye-Scherrer de difracție cu raze X [25-27]. Acest fapt constituie o problemă viu discutată mai ales de producătorii de surse electrochimice de curent sau de componente electronice active, la recepția probelor de MnO_2 utilizate ca material electrochimic - activ sau electrolit solid.

În cadrul cercetărilor noastre s-au efectuat studii cuprinzătoare în scopul caracterizării detaliate a diferitelor modificații cristaline, referitor la corelația între sinteză și compoziția chimică, gradul de impurificare, microstructură și altele.

În acest sens,prezenta lucrare reprezintă nota a doua [1] a unui studiu mai amplu, care pe lângă unele aspecte teoretice inedite privind structura microcristalină, respectiv structura de bandă și reactivitățile redox și acido-bazică, exprimate în termeni structurali prezintă datele experimentale ale caracteristicilor fizico-structurale și chimice a unor forme active de dioxid de mangan, obținute pe cale chimică, ca atare sau aduse în forma H(I) prin dispersie în soluții apoase de: $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 și CH_3-COOH.

De asemenea, se prezintă variația capacității de schimb ionic în soluții saline și variația *p*H-ului (saltul de *p*H) în funcție de raportul Mn(IV) / HO^- la dispersia probei 1 nou sintetizată (neadusă în forma H^+) în soluții apoase de LiOH, NaOH și KOH, în funcție de timpul de imersie și de concentrația soluțiilor.

Partea experimentală

În studiu s-a luat o formă activă de MnO_2 obținut pe cale chimică, care constă în descompunerea termică oxidativă în pat fluidizat a pulberii fine de $MnCO_3$, prin tratare cu apă oxigenata sub formă de ceață acidă (H_2SO_4 0,5N), la presiunea de 1,5 at și temperatura de 60°C, în prezența ureei și carbamatului de amoniu pentru densificare. Pulberea oxidică rezultată în ciclon a fost tratată ulterior prin imersie (suspendare) în soluții apoase de acizi oxigenați, la temperatura de 80°C, timp de 4 h, urmată de spălare cu apă deionizată până la un *p*H al apelor de spălare mai mare decât 2,5.

Probele astfel obținute au fost uscate în etuvă timp de 8 h la 70°C, după care s-au introdus în fiole închise și s-au depozitat într-un exicator pe $CaCl_2$ sic, de unde s-au luat probe pentru analiză.

În acest sens, produsul de bază nou sintetizat a fost notat prin Proba 1; iar produsele tratate cu acizi minerali oxigenați prin:

Proba 2 - tratare cu soluție apoasă de $HClO_4$ 5N;
Proba 3 - tratate cu soluție apoasă de H_2SO_4 10 N;
Proba 4 - tratare cu soluție apoasă de HNO_3 5N;
Proba 5 - tratare cu soluție apoasă de H_3PO_4 15N.

Analiza chimică

Conținutul în Mn total s-a determinat prin metoda Volhard [30], iar conținutul în Mn(IV), Mn(III) și Mn(II) s-a determinat pe probe separate printr-o metodă originală de tip secvențial utilizând drept reactivi pirofosfatul, acidul oxalic și iodul [31]. Ceilalți cationi s-au determinat după caz, prin metode spectrofotometrice, flanfotometrice sau complexonometrice cu EDTA.

Suprafața specifică BET

Determinarea suprafeței active s-a facut pe baza izotermelor de absorbție a azotului molecular la temperatura azotului lichid (-196°C), cu ajutorul unei instalații gravimetrice de tip BET, iar calculele pentru evaluarea suprafeței active s-au efectuat în baza relației lui Brunauer-Emmett-Teller.

Capacitatea de schimb ionic și caracterul acid

Capacitatea de schimb ionic s-a determinat prin scăderea concentrației cationului din soluția de suspendare la dispersia probei în sisteme apoase de cloruri de Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} și Al^{3+}, timp de o oră până la 24 de ore, urmărindu-se variația capacității de schimb ionic atât în timp cât și în funcție de concentrația cationului soluției de suspendare.

Caracterul acid s-a urmărit în timp prin modificarea *p*H-ului unor soluții apoase alcaline de LiOH, NaOH și KOH de concentrații cunoscute (sub 0,1N) în care s-au dispersat probele de MnO_2 la un raport Mn(IV) / OH variind între 0 și 2,5.

Spectroscopie IR

Spectrele IR s-au înregistrat pentru domeniul 200-4000 cm^{-1} cu un spectrofotometru Perkin-Elmer SP-200. Probele au fost pregătite sub formă de dispersie solidă în KBr prin tehnica pastilării.

Umiditatea produselor

Umiditatea produselor s-a determinat prin pierderea în greutate în urma încălzirii probei într-o etuvă cu termostatare la 110°C timp de 4 h si din derivatograma termică.

pH-ul probelor

*p*H-ul probelor s-a determinat cu ajutorul unui *p*H-metru digital *p*H 100, urmărind variația *p*H-ului apei distilate (*p*H=7) după imersia probei de MnO_2, timp de 2 h și care a fost corelată cu concentrația în Mn(IV) (STAS 4652 / 1986).

Activitatea chimică și electrochimică

Activitatea chimică s-a determinat conform STAS 1314/1986 care are la bază metoda Drotschmann, corelată cu compoziția gravimetrică în MnO_2 [32, 33], iar activitatea electrochimică s-a determinat printr-o metodă originală cu ajutorul unei celule polifuncționale și a unei scheme electrice adecvate, în raport cu un anod de Zn, când s-a determinat timpul necesar atingerii tensiunii finale de descărcare la 0,9V a unui catod de 0,2 g care conține 80% MnO_2 și 20% mase grafitice coloidale, sub un curent de descărcare constant de 0,1Å/gMnO_2 [34].

Rezultate și discuții

Conform formulelor lui Brenet [1] pentru fiecare Mn(III) îi corespunde o grupare -OH, reprezentată prin structurile slab bazice și amfotere. Ultima structură și grupările slab acide sunt capabile de schimb ionic. În acest sens, este foarte important să se determine concentrația în Mn (≥IV).

Vosburg [35], Ruetschi [36] și Kozawa [37], au studiat separat comportarea formelor active de MnO_2 în soluții de pirofosfați și acizi oxigenați concentrați. Aceste soluții solubilizează ionii de Mn^{2+} și Mn^{3+} prin dizolvare, când soluția mumă se colorează din roz în ușor violaceu, culoare care se datorează solvatării ionilor Mn(≥IV) din structurile de suprafață după dizolvarea cationilor cu Mn(< IV). Astfel, cationii cu Mn(≥IV) trec în soluție ca oxianioni având clusterul de forma $[Mn(\geq IV)O_{6-n}(OH)_n]$. Din aceste soluții apoase, oxoanionii se pot determina spectrofotometric prin stabilizare în soluții de KOH 0,3-0,5 M [36, 37]. În tabelul 1 se prezintă datele de analiză chimică a celor 5 probe nou sintetizate.

Analiza chimică evidențiază că produsul de bază nou sintetizat se apropie în caracteristici de probele etalon, de tip Faradiser'M (Belgia), indexate internațional IC SAMPLE 12. De asemenea, în baza analizei chimice se poate observa că în urma tratamentului cu $HClO_4$ și HNO_3 aceștia au capacitatea de a dizolva într-o măsură mult mai mare atât ionii de Mn(II) și Mn(III) cât și alți cationi din structura fazei solide), decât la tratarea cu H_2SO_4 și H_3PO_4, care în schimb realizează o hidratare mult mai puternică.

Trebuie menționat că produsele tratate cu $HClO_4$ și HNO_3 sunt frumos cristalizate de culoare neagră sticloasă, pe când cele tratate cu H_2SO_4 și H_3PO_4 au un aspect pulverulent afânat (paracristalin) de culoare maroniu ciocolatie.

Referitor la activitatea chimică și electrochimică, se remarcă faptul că prin trecerea în forma $Mn(\geq IV)O]^-H^+$ în urma suspendării în soluții apoase de acizi oxigenați, comparativ cu produsul de bază nou sintetizat, acestea cresc semnificativ, evidențiindu-se următoarea serie pentru probele tratate cu acizi oxigenați:

$$H_3PO_4 < HNO_3 < H_2SO_4 < HClO_4$$

Tabelul 1

DATE DE ANALIZĂ CHIMICĂ A PRODUSELOR NOU SINTETIZATE

Proba	MnO_2,%	Mn_t,%	MnIV,%	MnIII,%	MnII, %	M(z), %	x din MnO_2	2x-3	4-2x	n
1	90,2	57,9	54,6	3,15	0,15	3,00	1,96	0,94	0,06	0,20
2	93,9	59,7	58,7	0,90	0,10	0,60	1,98	0,96	0,04	0,14
3	91,6	59,1	57,9	1,07	0,13	0,95	1,98	0,96	0,04	0,12
4	92,5	59,8	58,7	1,00	0,10	0,80	1,98	0,96	0,04	0,1
5	91,2	59,3	57,8	1,35	0,15	1,20	1,97	0,94	0,06	0,17

Tabelul 2

Proba	Activitatea chimică electrochimică		Umiditatea*), %	pH	S_{BET}, $m^2.g^{-1}$	Masa molară calculată, g/mol	Nr. grup OH pt. schimb ionic ion g OH / moli MnO_2	Capacitate de schimb ionic ion g / moli MnO_2			
	cm^3, N_3	min						Ba^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Al^{3+}
1	110	67	6,80	2,35	59,9	90,10	1,84	8,5	172	303	481
2	135	82	5,50	1,90	43,0	83,72	2,85	7,7	94	263	445
3	128	77	7,50	2,15	52,8	86,12	2,30	8,3	152	272	388
4	122	72	6,70	2,65	45,6	85,94	2,52	7,8	115	241	456
5	115	68	7,60	2,75	54,2	86,42	2,08	7,1	35	172	385

*) din date de derivatografie termică

În schimb, variația *p*H-ului probelor nou sintetizate urmează seria inversă de creștere:

$$HClO_4 < H_2SO_4 < HNO_3 < H_3PO_4$$

care se corelează foarte bine cu tăria acizilor respectivi.

Un caz aparte îl reprezintă umiditatea acestor produse, determinată din pierderile în greutate până la 110°C, care prin tratare în soluții de $HClO_4$ și HNO_3 scade vizibil cu 0,1 până la 1,3 procente, pe când prin tratare cu H_2SO_4 și H_3PO_4 crește cu aproximativ 0,75 procente.

În schimb, suprafața specifică BET se micșorează vizibil prin tratare cu $HClO_4$ și HNO_3 (tabelul 2), pe când în soluții apoase de H_2SO_4 și H_3PO_4, (sisteme puternic hidratante), rata de micșorare a suprafeței BET scade la jumătate în raport cu $HClO_4$ și HNO_3.

Înlocuind valorile pentru suprafața specifică BET, determinate experimental conform [1] în relația:

$$M = 36000\ (4\text{-}2x) / S_{BET},$$

în care S_{BET} se aproximează ca fiind S_{OH}, se calculează masele molare ale produselor nou sintetizate, numărul de grupări -OH capabile de schimb ionic pentru 1g produs activ și respectiv numărul de grupări -OH disponibile pentru schimb ionic pentru 1 mol de MnO_2 nou sintetizat (tabelul 2). Deci, masele molare calculate pentru produsele nou sintetizate variază între 84 și 90 g/mol. Acestora le corespunde un număr de grupări OH susceptibile pentru schimb ionic cuprinse între 1,8 și $2{,}9.10^{-4}$ ion g/mol.

Tot în tabelul 2 se prezintă capacitatea de schimb ionic măsurată prin scăderea concentrației cationului din soluția de imersie (suspendare) la dispersarea celor cinci probe nou sintetizate, timp de 60 min.

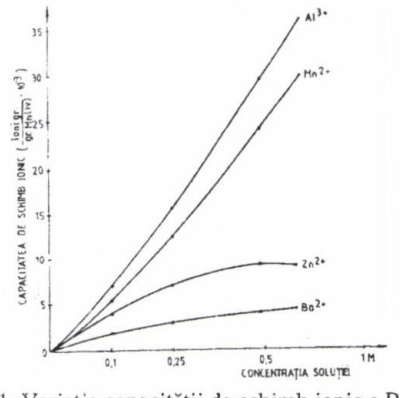


Fig. 1. Variația capacității de schimb ionic a Probei 1 pentru cationii de Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} și Al^{3+} din soluții apoase la același timp de imersie și la concentrații egale pentru soluțiile de suspendare (de schimb ionic)

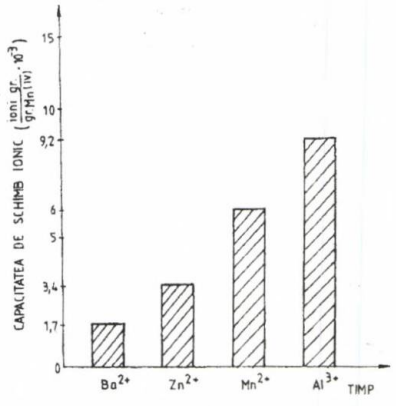


Fig. 2. Variația capacității de schimb ionic a Probei 1 în timpul imersiei în soluțiile de suspendare (de schimb ionic), pentru aceleași concentrații ale cationilor

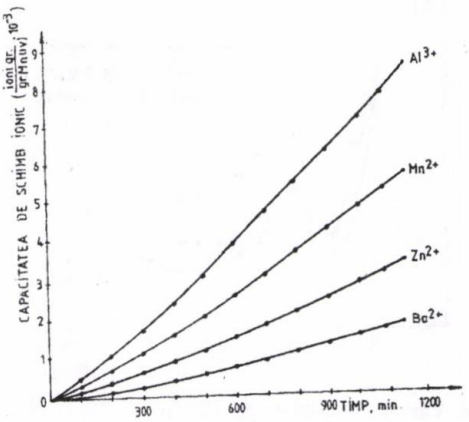


Fig. 3. Variația capacității de schimb ionic pentru Proba 1 în funcție de concentrația soluțiilor de suspendare, la același timp de imersie

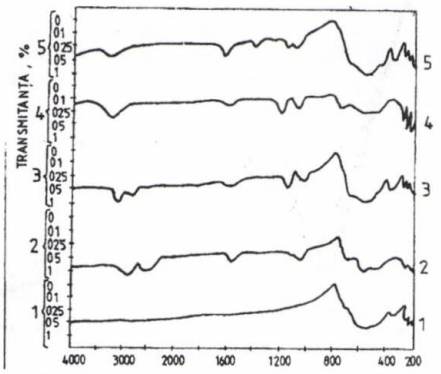


Fig. 4. Spectre IR pentru produsele nou sintetizate (probele 1-5)

Ne-am aștepta ca formulele $Mn(\geq IV)O]^{-}H^{+}$ (formele acide reprezentate prin probele 2-5) să prezinte o capacitate de schimb ionic mult mai mare decât produsul de bază nou sintetizat (proba 1), lucru infirmat de experimentele noastre. De remarcat faptul că analizând capacitățile de schimb ionic pentru cationii luați în discuție, se evidențiază o creștere în seria (fig. 1):

$$Ba^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Al^{3+}$$

De asemenea, s-a observat o creștere a capacităților de schimb ionic în timp (fig. 2.) specifică pentru fiecare cation luat în discuție. În mod asemănător se evidențiază variații specifice pentru capacitățile de schimb ionic direct proporționale cu creșterea concentrației cationului soluției de suspendare (fig. 3).

O parte din aceste rezultate au fost confirmate și în cadrul laboratorului S.C. DURA S.A. Timișoara (Fabrica de baterii), care ne-au transmis un pachet de date experimentale pe produsele noastre (probele 2-5), prezentate în tabelul următor, fără a ne preciza procedeele experimentale utilizate.

Comparând datele din tabelul 3 cu cele obținute de noi, prezentate în tabelul 1 se pot observa, pe fondul unor abateri nesemnificative, variații asemănătoare în seria celor patru produse obținute prin suspendare în soluții de acizi oxigenați ale produsului nou sintetizat (proba 1).

Prezența grupelor -OH în structurile de suprafață ale MnO_2 au fost evidențiate prin spectroscopie IR. Astfel, proba 1 folosită ca etalon nu a prezentat benzi de absorbție caracteristice vibrațiilor de valență sau de deformație pentru grupările Mn-OH (din domeniul 3500-3200 și respectiv 1000-970 cm^{-1}). În schimb probele tratate cu H_3PO_4 (5), HNO_3 (4), H_2SO_4 (3) și $HClO_4$ (2), prezintă benzi caracteristice de grup vizibile atât în domeniul vibrațiilor de valență cât și celor de deformație (fig. 4).

Absorbțiile maxime în jurul valorilor de 800, 320-400 și 1100 cm^{-1} demonstrează că toate produsele nou sintetizate conțin forma alotropică majoră de tip γ-MnO_2 impurificată într-o mică măsură cu formele β, ρ, η și δ, care corespund unor structuri de bandă semiconductoare de tip n.

O comportare acido-bazică interesantă pentru formele active de MnO_2 cu structură de bandă s-a evidențiat urmărind variația *p*H-ului în funcție de raportul de echivalență HO^{-}/ Mn (IV), la timpi diferiți de imersie pentru produsul tratat cu H_2SO_4 (proba 3). În acest sens, s-a urmărit variația *p*H-ului în timp (pentru unele probe mergând până la circa 720 h), în funcție de raportul de echivalență HO^{-}/Mn(IV). Pentru o mai bună evidențiere a saltului de *p*H în fiecare caz s-a trasat graficul ΔpH în funcție de raportul de echivalență HO^{-} / Mn(IV).

Tabelul 3

%	$HClO_4$	H_2SO_4	HNO_3	H_3PO_4
umiditate*), %	3,37	3,8	2,6	2,39
Mn total, %	58,74	57,16	57,83	57,29
MnO_2, %	92,9	90,5	91,5	90,66
pH	1,80	2,15	2,55	2,70
activitate, MnO_2	124,48	122,3	121,97	115,36

*) prin analiză statică

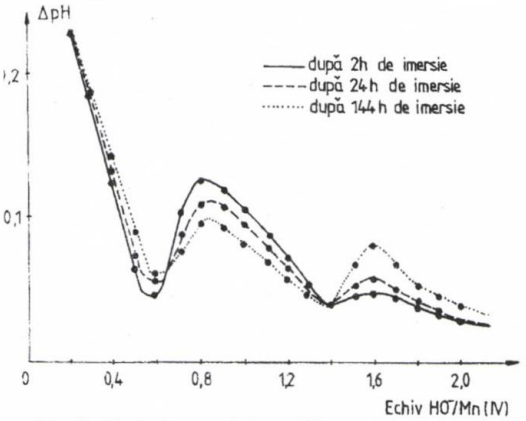


Fig. 5. Variația saltului de pH exprimată prin ΔpH în funcție de raportul de echivalență LiOH/Mn (IV)

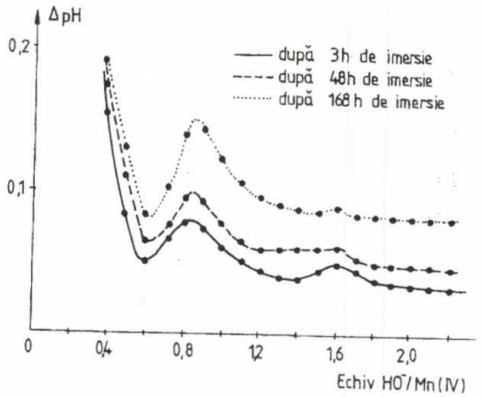


Fig. 6. Variația saltului de pH exprimată prin ΔpH în funcție de raportul de echivalență NaOH/Mn(IV)

Dacă în cazul dispersării în soluții apoase de LiOH (fig. 5) saltul de la 0,8 ioni g HO^-/atom.g Mn(IV) este mai puternic la începutul imersiei, acesta scade în detrimentul saltului de la 1,6. Inițial, până la 30 min saltul de la 1,6 nici nu se resimte. El devine egal ca intensitate cu cel de la 0,8 după aproximativ 480-600 h, după care își schimba intensitatea.

În schimb, proba imersată în soluții apoase de NaOH (fig. 6) prezintă saltul de la 0,8 suficient de puternic (pentru timpi de imersie comparativi), raportat la saltul de la 1,6, care este mai slab reprezentat. În acest caz nu regăsim aceeași influență a duratei de imersie ca în soluțiile de LiOH; creșterea timpului de imersie mărește puternic saltul de la 0,8 cu o modificare ușoară a saltului de la 1,6.

Mai mult, pentru proba imersată în soluții apoase de KOH (fig. 7) se regăsește numai saltul de la 1,6, care prezintă o evoluție pe durata imersiei asemănătoare cu saltul de la 0,8 pentru soluții de NaOH.

Aceste comportări imersate pe care le întâlnim la formele active ale MnO_2, cu structură de bandă, atât din punct de vedere acido-bazic, cât și redox, când au proprietăți de "cupluri redox monofazice" sau cupluri redox interne al căror proces de reducere chimică sau electrochimică are loc printr-un mecanism de tip "proton-electron" prin benzile van der Waals din structurile hexagonale compacte ale atomilor de oxigen situați în planuri paralele stratificate sub forma structurilor sandwich.

În cazul unor astfel de structuri se evidențiază două tipuri de grupări OH:

- grupări OH rezultate în faza de sinteză (native);
- grupări OH rezultate în procesele de reducere chimică sau electrochimică (catodică).

Dacă primul tip de grupări, responsabile de capacitatea de schimb ionic a produselor, sunt situate în structurile marginale, cel de-al doilea tip de grupări, care se corelează cu gradul de reducere (x din MnO_x), și respectiv cu valoarea potențialului de electrod al produsului, sunt situate intracristalin în planurile ecuatoriale (fig. 8). Pentru ultimele grupări, cu cât gradul de reducere este mai avansat cu atât numărul de protoni inserțați în rețea este mai mare. Difuzia lor în rețea se face pe direcția gradientului de curent (pe axa ternară dintre golurile tetraedrice ale atomilor de oxigen) din faza soluției de electrolit în sensul opus migrării electronului din faza colectorului de curent (conductorul electronic ce formează borna catodică).

Dacă se ia în discuție structura stratificată ce corespunde formelor active de MnO_2 ca semiconductor de tip n, reprezentată prin distribuția nivelelor de energie în funcție de energie (structură evaluată aproximativ în baza datelor TOM), prezentată în figura 9 se poate prevedea existența unei zone de interacție chimică ce se extinde și peste banda van der Waals, situată în domeniul benzilor adiționale din zona interzisă, care sunt formate din orbitalii $2p\pi$ de legătură și $2p\pi^*$ de antelegătură (ce cuprinde banda adițională acceptatoare nbt_{2g}, cu nivelul Fermi).

În urma proceselor de inserțare prin reducere chimică sau catodică (electrochimică) cu protoni sau cationi mici, cum ar fi cei de Li^+, orbitalii $2p\pi$ și $2p\pi^*$ își dispersează energia într-un domeniu mai larg prin modificarea liganței respectiv prin micșorarea ordinului de legătură πMn-O în detrimentul legăturilor σOH nou formate.

Capacitatea de schimb ionic a acestor structuri este în funcție de tipul (proveniența_ produsului activ: DMC, DME sau DMN, pentru care diametrul porilor diferă mult de la o formă la alta) de exemplu, DMC prezintă diametrul porilor și al canalelor de 25Å, pe când DME se situează în domeniul 20-22Å. Deci, DMC va permite mult mai ușor inserțarea cationilor solvatați în procesele de schimb ionic.

De asemenea, capacitatea de schimb ionic este în funcție de valorile razelor cationice și respectiv ale sferelor de solvatare.

Luând în discuție atât razele ionice cât și sferele de solvatare ale cationilor utilizați în studiul proceselor de schimb ionic pe MnO_2 (tabelul 4), se poate observa că există o corelație strânsă între natura cationului inserțat, viteza de difuzie și respectiv capacitatea sa de schimb ionic.

Tabelul 4

Cationul	Raza ionică, Å	Sfera de solvatare (nr. molecule de H_2O)	
		Sfera I	Sfera totală
Al^{3+}	0,51	6-8	12-15
Zn^{2+}	0,74	4-6	10-12
Mn^{2+}	0,80	4-6	10-12
Ba^{2+}	1,35	6-8	8-10

Tabelul 5

Cationul	Raza ionică, Å	Sfera de solvatare (nr. molecule de H_2O)	
		Sfera I	Sfera totală
Li^+	0,6	4	6-8
Na^+	0,95	6	8-10
K^+	1,33	6-8	8-10

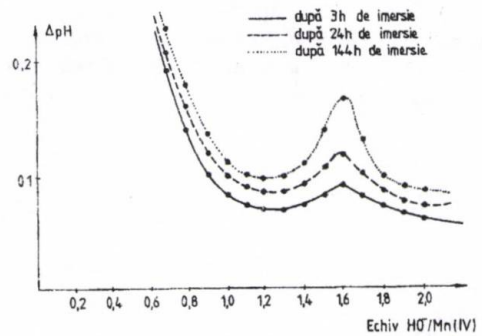


Fig. 7. Variația saltului de pH exprimată prin ΔpH în funcție de raportul de echivalență KOH/Mn (IV)

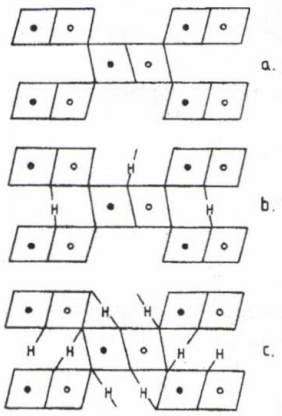


Fig. 8. Reprezentarea unităților structurale octaedrice $[MnO_6]$, de tip *n*sutită (γ-MnO_2) în funcție de gradul de insertare respectiv de reducere: a - forma neinsertată (x din MnO_x are valoarea 2,00); b- forma semiinsertată (x din MnO_x are valoarea 1,75); c- forma total insertată (x din MnO_x are valoarea 1,50)

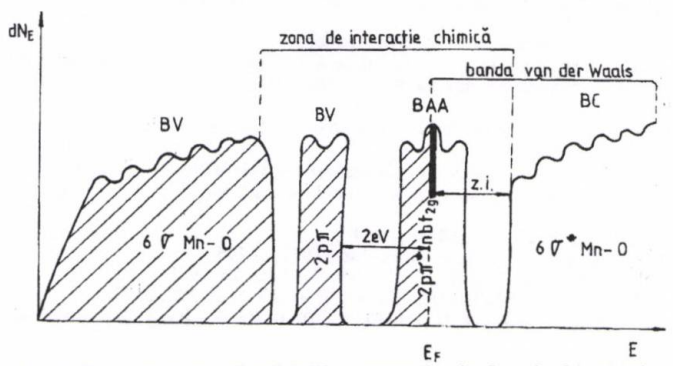


Fig. 9. Reprezentarea distribuțiilor energetice în funcție de energie evaluată aproximativ în baza datelor modelului orbitalilor moleculari (TOM) pentru structurile stratificate de MnO_2

La prima vedere, analizând datele din tabelul 4 s-ar presupune că sfera de solvatare nu poate fi corelată cu capacitatea de schimb ionic. Ținându-se cont de faptul că orice cation are stabilitatea sferei I de acvatare invers proporțională cu raza cationului și direct proporțională cu tăria ionică și respectiv cu sarcina cationului (cu cât raza este mai mare, cu atât sfera de acvatare este mai labilă, coordinând un număr mai mare și variabil de molecule de apă), se poate concluziona că există o bună corelație între capacitatea de schimb ionic a MnO_2 activ și razele cationice, respectiv sferele de solvatare și tăria ionică a cationilor luați în studiu.

Aceeași explicație poate fi utilizată și în evidențierea acelor comportări unice, interesante, de tip acido-bazic pe care le dau formele active de MnO_2, cu structură de bandă, în procesele de schimb ionic cu cationii metalelor alcaline luați în studiu (Li^+, Na^+ și K^+).

Dacă Li^+ - cationul cu raza cea mai mică din această serie (0,6 Å) prezintă o sferă de solvatare rigidă foarte stabilă n = 4, ionii de Na^+ și K^+ prezintă sfere cu numere de coordinație mai mari (n = 6 și respectiv n = 8), care pe de altă parte sunt mai puțin stabile.

În plus, la aceste comportări un rol deosebit îl au și cele două tipuri de grupări Mn-O-H:

- grupările existente în stare nativă (din faza de sinteză), care dictează viteza de schimb ionic pentru al doilea raport de echivalență HO^-/Mn(IV) de 1,6, situate în structurile de suprafață sau marginale;
- grupările insertate în procesele de reducere chimică sau catodică, care dictează viteza de schimb ionic pentru primul raport de echivalență HO^-/Mn(IV) de 0,8.

Capacitatea de schimb ionic pentru cel de al doilea grup de structuri dictează viteza globală de schimb ionic a produsului respectiv.

Concluzii

Lucrarea reprezintă o continuare a unui studiu mai amplu privind sinteza și caracterizarea formelor active de MnO_2 cu structură de bandă. În acest sens, se prezintă obținerea și caracteristicile fizico-structurale, chimice și electrochimice a cinci produse nou sintetizate, care au fost utilizate în studii acido-bazice de schimb ionic și de neutralizare. Se prezintă variația capacității de schimb ionic în funcție de natura insertantului (raza cationului și raza sade solvatare), de durata de imersie și de concentrația imersantului. Procesele de schimb ionic, prin insertarea protonilor și a altor cationi au fost evidențiate și prin modificările spectrelor IR. Procesele de neutralizare, la imersie în sisteme apoase alcaline, analizate prin variația saltului de *p*H în funcție de raportul de echivalență Mn (IV)/HO^- evidențiază comportări unice, deosebite, în dezacord cu razele de solvatare a cationilor implicați, dar în acord cu comportarea rețelelor atomice cristaline stratificate (structuri lamelare semiconductoare) a dioxidului de mangan cu structură de bandă.

Bibliografie

1. SANDU, I., POPESCU-CIOCÎRLIE, ILEANA și SANDU, IRINA-CRINA-ANCA, Rev. Chim. (București), **49**, nr4, 1998, p. 249
2. SANDU, I., Teză de doctorat, Institutul Politehnic "Gh. Asachi", Iași, 1984
3. CALU, N., SANDU, I. și BERDAN, I., Brevet RO nr. 87856/1985
4. CALU, N., SANDU, I. și BERDAN, I., Berevt RO nr. 90070/1986
5. SANDU, I., CALU, N. și BERDAN, I., Berevt RO nr. 89886/1986
6. CALU, N., SANDU, I. și BEDAN, I., Rev. Roum. Chim, **31**, nr. 2, 1986, p. 217
7. SANDU, I., CALU, I., BERDAN, I. și LUPUȚIU, M., Rev. Chim. (București), **39**, nr. 2, 1988
8. CALU, N., SANDU, I., BOLD, A., BERDAN, I. și IORDAN, A.R., Buletinul Institutului Politehnic Iași, XXXVI (XXXVIII), fasc. 1-4, 1-8, 1988
9. SANDU, I., ANGHEL, I., CALU, N. și BERDAN, I., Brevet RO: 99585, 1989
10. BELDIE, C., SANDU, I., CALU, N și ANGHEL, I., Berevt RO: 103.903, 1991
11. SANDU, I., MARCUTA, I. și ANGHEL, I., Berevt RO: 104.857/1991
12. SANDU, I., CALU, N. și BERDAN, I., Electrochimie aplicată, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, 1985, p. 178, 180
13. CALU, N., BĂLĂNESCU, El. și SANDU, I., Contribuții Științifice în chimie, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca, 1982, p. 12
14. KOZAWA, A., Batteries, 1, Manganese dioxyde, Ed. K.V. Kordesh, Marcel Dekker, New York Inc., 1974, p. 385
15. WELSH, P. PIEGUET, Progres in Bateries Solar Cells, II, I.BC, PressInc. N.Y., 1979
16. BRENET, J., PIEQUET, P., WELSH, J.Y., Ler Symphosium MnO_2, Cleveland, 1975
17. KOZAWA, A., Electrochem. Soc., **106**, 1959, p. 552
18. RUETSCHI, P., GIOVANOLI, R., Manganes dioxide Symphosium
19. BURCHI, P., Ed. A. Kozawa, R.J. Brodd, I, I.C. Sample Office, Union Carbide Corp, Cleveland, Ohio, 1975, p. 12
20. MEE-BURNS, V., BURNS, R.G., Manganese dioxide Symphosium, Ed. A. Kozawa, R.J. Brodd, I, I.C. Sample Office, Union Carbide, Corp., Cleveland, Ohio, 1975, p. 12
21. MURAKI, I., Electrochemistry of Manganese Dioxide and Manganese Dioxide Batteries in Japan, I, Cleveland, Ohio, 1973, p. 115
22. ERA, A., Electrochemistry of Manganese Dioxide and Manganese Dioxide Batteries in Japan, I, Cleveland, Ohio, 1973, p. 131
23. NYE, W.F., LEVIN, S.B., KEDESY, H.H., Proc. Annual Power Sources Conf., **13**, 1969, p. 125
24. BRENET, J., Chemia, 3, 1969, p. 444
25. KANUNGO, S.B., B.R. Sant, J. Sci. Resch., **31**, 1872, p. 264
26. KANUNGO, S.B., SANT, B.R. și MALATI, M.A., Chem. Ind., 1971, p. 446
27. PARIDA, K.M., KANUNGO, S.B. și SANT, B.R., Electrochemika Acta, **26**, 1981, p. 453
28. SANDU, I., GULEA, A., RUDIC, V. și CIOCÎRLIE ILEANA, Brevet MD nr. 202, 1995
29. BRENET, J., CYRANKOVSCA, M., RITZLER, G., SAHA, R., TRAORE, K., Progr. in Batteries and Solar Cells, **1**, 1978, p. 264
30. VOLHARD, J., Ann., **198**, 1897, p. 318
31. LITEANU, C. și HOPÎRTEAN, E, Chimia analitică cantitativă, Ed. a VI-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972, p. 358, 586, 592
32. DROTSCHMANN. C., Batterien, **20**, nr. 2, 1966, Ibrid., **18**, nr. 6, 1964, p. 651
33. DROTSCHMANN. C., Symposium of MnO_2 in Dry Cells, Amsterdam, aprilie 20, 1964
34. SANDU, I. și colaboratorii, Berevt RO nr. 89886, 1986
35. VOSBOURG, W.C. și colaboratorii, J. Electrochem. Soc., **108**, 1961, p. 585
36. RUETSCHI, P. și colaboratorii, Manganese Dioxide Symposium, 1, Cleveland Ohio, 1975, p. 12
37. KOZAWA, A., Application of Solid Electrolytes, JET Press, Cleveland Ohio, 1980, p. 23

Intrat în redacție: 18.XII.1997

ȘTEFAN CALAFETEANU
TARKO LASZLO

O alternativă la metoda celor mai mici pătrate

C.Z.: 518

This article presents a new calculation method for the QSPR (especially QSAR) equation coefficients method that guaranties a maximum value for the lineary correlation between the calculated and the observed values of the studied property. A comparison is done with the least squares method.

O problemă mereu actuală în domeniul chimiei este exprimarea cantitativă a unei anumite proprietăți macroscopice în funcție de structura chimică a moleculelor, adică obținerea unei ecuații QSPR (Quantitative Structure Property Relationship). Un caz particular este acela în care proprietatea este activitatea biologică (Property = Activity) și atunci se vorbește de ecuații QSAR [1].

Forma generală a unei ecuații QSPR este:

$$P = P(V_1, V_2 \ldots \quad V_n) \tag{1}$$

unde:

P este proprietatea studiată;

V_1, V_2, ..., V_n sunt n variabile ale căror valori sunt determinate de structura chimică și considerate ca determinante pentru proprietatea P.

De regulă se calculează ecuații QSPR liniare (deși forma reală a funcției P poate fi neliniară):

$$P = a + \sum_{l=1}^{n} C_l \times V_l \tag{2}$$

unde:

numerele reale C_1,...,C_n (coeficienții) sunt calculate prin metoda celor mai mici pătrate, prin diverse metode de regresie [2]. Forma liniară a ecuației (2) încearcă să aproximeze cât mai bine forma reală, posibil neliniară, a ecuației (1), formă pe care nu o vom afla poate niciodată...

Punctul de plecare al calculelor sunt caracteristicile a m molecule: m valori cunoscute pentru fiecare dintre cele n variabile (conține într-o matrice cu m linii și n coloane) și m valori observate (măsurate experimental) ale proprietății studiate ($m>=n$; în practica statistică se lucrează cu $n<=20$ și $m>3xn$).

După obținerea ecuației (2) se pot calcula cu această ecuație m valori pentru proprietatea P. Concordanța între valorile calculate și cele observate ale P se măsoară prin diverse metode, unele dintre cele mai utilizate fiind calcularea pătratelor coeficientului de corelare liniară r^2 și respectiv a erorii standard a regresiei s^2:

Fiz. ȘTEFAN CALAFETEANU, Întreprinderea Mecanică de Utilaj Chimic (IMUC) - București, dr. chim. TARKO LASZLO, Academia Română, Institutul de Chimie Organică

$$r^2 = S_1 \times S_1 / (S_2 \times S_3) \tag{3}$$

$$s^2 = S_4 / (m-2) \tag{4}$$

unde:

$$S_1 = \sum_{i=1}^{m} \left[(P_i^{abs} - \overline{P^{abs}}) \times (P_i^{calc} - \overline{P^{calc}}) \right]; \quad S_2 = \sum_{i=1}^{m} (P_i^{abs} - \overline{P^{abs}})^2$$

$$S_3 = \sum_{i=1}^{m} (P_i^{calc} - \overline{P^{calc}})^2; \quad S_4 = \sum_{i=1}^{m} (P_i^{abs} - \overline{P_i^{calc}})^2$$

Cu cât valoarea lui r^2 este mai mare (mai apropiată de 1) și valoarea lui s^2 mai mică (mai apropiată de 0) cu atât concordanța între valorile calculate și cele observate ale lui P este mai bună. Obținerea valorilor calculate ale lui P pentru cele m molecule utilizate în calcule nu este interesantă deoarece valorile reale (măsurate experimental) ale lui P pentru aceste molecule sunt cunoscute. Valori mari ale lui r^2 și/sau valori mici ale lui s^2 fac însă probabilă o estimare corectă a valorilor *lui* P pentru alte molecule din aceeași clasă, diferite de cele m molecule inițiale... Se consideră că valoarea lui r^2 este o măsură mai bună a capacității predictive a ecuației QSPR decât valoarea lui s^2.

Calcularea coeficienților C_l din ecuația (2) prin metoda celor mai mici pătrate asigură o valoare redusă pentru s^2. În cazul în care valorile variabilelor și ale proprietății P au fost determinate fără erori (sau cel puțin distribuția erorilor este gaussiană) și dacă forma reală a lui P este liniară valoarea lui s^2 este valoarea minimă ce se poate obține cu baza de date respectivă. Din păcate numai valori foarte apropiate de 0 ale lui s^2 (caz rar întâlnit în practică) sunt însoțite de valori foarte apropiate de 1 ale lui r^2. Metoda celor mai mici pătrate nu garantează deci valori maxime ale lui r^2 deși garantează valori mici (eventual minime) ale lui s^2...

În continuare se prezintă o metodă de calcul al coeficienților C_l din ecuația (2), metodă care garantează obținerea unei valori maxime pentru r^2 și apoi, prin calcularea valorii lui a, a unei valori mici pentru s^2.

Prezentarea noului algoritm

Se consideră r^2 o funcție de n variabile: $r^2 = r^2(C_l)$ $\quad l = \overline{1,n}$

Valorile coeficienților C_l pentru care funcția r^2 este maximă se obțin rezolvând sistemul de ecuații:

$$\left| \begin{array}{l} \delta r^2 / \delta C_l = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \delta r^2 / \delta C_n = 0 \end{array} \right. \tag{5}$$

Dacă m și n au semnificația de mai sus, iar V sunt valorile variabilelor conținute în matricea inițială cu m linii și n coloane, fie o matrice pătrată, cu n linii și n coloane. Elementele acestei matrice pătrate, de pe linia p, coloana q, sunt E^{pq}:

$$E^{pq} = \sum_{i=1}^{m} \left[(V^p - \overline{V^p}) \times (V^q - \overline{V^q}) \right] \qquad p = \overline{1,n}; q = \overline{1,n} \tag{6}$$

Se notează elementele matricei inverse cu $(E^{-1})_{pq}$.

Pentru fiecare dintre variabilele V, care au în matricea inițială valori pe coloana k, se definește raportul X^k:

$$X^k = S_5^k / S_6 \qquad k = \overline{1,n} \tag{7}$$

unde:

$$S_5^k = \sum_{i=1}^{m} \left[(P_i^{obs} - \overline{P^{obs}}) \times (V_i^k - \overline{V^k}) \right] \qquad S_6 = \left[\sum_{i=1}^{m} (P_i^{obs} - \overline{P^{obs}})^2 \right]^{1/2} \qquad k = \overline{1,n}$$

Dacă valorile calculate P^{calc} ale lui P sunt cele din formula (2) atunci formulele (2), (3), (6) și (7) permit scrierea funcției $r^2(C_1, C_2, \ldots, C_n)$ astfel:

$$r^2 = \left[\sum_{l=1}^{n} X^l \times C_l\right]^2 / \sum_{p=1}^{n}\sum_{q=1}^{n} E^{pq} \times C_p \times C_q \qquad (8)$$

Sistemul de ecuații (5) devine:

$$\left(\sum_{p=1}^{n}\sum_{q=1}^{n} E^{pq} \times C_p \times C_q\right) \times X^l - \left(\sum_{l=1}^{n} X^l \times C_l\right) \times \sum_{q=1}^{n} E^{1q} \times C_q = 0$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (9)$$

$$\left(\sum_{p=1}^{n}\sum_{q=1}^{n} E^{pq} \times C_p \times C_q\right) \times X^n - \left(\sum_{l=1}^{n} X^l \times C_l\right) \times \sum_{q=1}^{n} E^{nq} \times C_q = 0$$

Însumând ecuațiile de mai sus, după amplificare cu C_1, C_2, ..., C_n se obține o identitate, deci soluția sistemului va avea un parametru nedeterminat. Se alege pentru acest parametru o formă convenabilă pentru a obține o formă mai simplă a ecuațiilor.

Fie *b* acest parametru:

$$b = \sum_{p=1}^{n}\sum_{q=1}^{n} E^{pq} \times C_p \times C_q / \sum_{l=1}^{n} X^l \times C_l = \sum_{l=1}^{n} X^l \times C_l / r^2$$

Se obține pentru coeficienții C_l:

$$C_l = b \times \sum_{q=1}^{n} (E^{-1})_{lq} \times X^q \qquad l = \overline{1,n} \qquad (10)$$

Valoarea maximă pentru r^2, care se obține prin înlocuirea lui C_1 în (8), este

$$max\ r^2 = \sum_{p=1}^{n}\sum_{q=1}^{n} (E^{-1})_{pq} \times X^p \times X^q \qquad (11)$$

Rapoartele X^p și X^q se calculează cu formula (7). Formula (11) permite calcularea valorii maxime a lui r^2 înainte de a calcula ecuația QSPR, pe baza datelor inițiale privind valorile variabilelor și ale valorilor observate ale proprietății studiate...

Ținând seama de ecuațiile (2) și (10) *P* devine:

$$P = a + b \times \sum_{p=1}^{n}\sum_{q=1}^{n} (E^{-1})_{pq} \times V_p \times X^q \qquad (12)$$

Se observă că valoarea maximă a lui r^2 nu depinde de numerele reale *a* și *b* (formula 11). Se alege (se va calcula) pentru *a* și *b* acele valori care permit atingerea celui de-al doilea deziderat (valoare cât mai mică pentru s^2):

$$a = (S_7 \times S_8 - S_9 \times S_{10}) / S_{11};\ b = (m \times S_{10} - S_7 \times S_9) / S_{11}$$

unde:

$$S_7 = \sum_{i=1}^{m} P_i^{obs}; \qquad S_8 = \sum_{i=1}^{m} P_i^2; \qquad S_9 = \sum_{i=1}^{m} P_i$$

$$S_{10} = \sum_{i=1}^{m} (P_i^{obs} \times P_i); \qquad S_{11} = mxS_8 - S_9 \times S_9$$

Calcularea lui *a* și *b* este un caz particular de aplicare a metodei celor mai mici pătrate (MCMMP) - calcularea coeficienților unei ecuații liniare cu o singură variabilă.

Metoda prezentată mai sus ar putea fi denumită metoda maximului corelării liniare (MMCL).

Tabelul 1

VALORILE VARIABILELOR ȘI ALE FUNCȚIEI F

Nr. crt.	X	Y	Z	F_{obs}
1	1	3	9	1
2	3	4	25	2
3	7	7	49	7
4	9	9	9	3
5	8	1	64	64
6	6	2	81	33
7	5	4	4	7
8	2	3	16	2
9	4	5	36	2
10	9	6	9	30
11	7	5	25	19
12	4	2	49	15
13	8	2	36	54

Rezultate și discuții

În continuare se prezintă un exemplu (fără semnificație fizică) de aplicare a acestei metode, exemplu care ilustrează potențialul acesteia.

Fie funcția neliniară, de trei variabile, F:

$$F = X^2 - XY + Z^{1/2} \tag{13}$$

În tabelul 1 sunt prezentate 13 seturi de valori ale variabilelor X, Y și Z, respectiv ale funcției F (deci m=13, n=3).

Prin MCMMP se obține ecuația liniară:

$$F = C_o + \sum_{i=1}^{n} C_i \times V_i \tag{14}$$

unde:

C_o = 0,9962 n =3
C_1 = 7,3843 V_1 este X
C_2 = -6,5952 V_2 este Y
C_3 = 0,0886 V_3 este Z

Prin MMCL se obține ecuația liniară:

$$F = C_o + \sum_{i=1}^{n} C_i \times V_i \tag{15}$$

unde:

C_o = 11,4314 n =3
C_1 = 7,0991 V_1 este X
C_2 = -7,8754 V_2 este Y
C_3 = -0,0254 V_3 este Z

Dacă se înlocuiește MCMMP cu MMCL în programul QSAR4, descris în [3], program capabil să

calculeze ecuații QSPR neliniare, se obține ecuația neliniară:

$$F = C_o + \sum_{i=1}^{n} C_i \times V_i \qquad (16)$$

unde:

C_o =17.3380 n =3

C_1 =3,2787 V_1 este $X^{1,1711} \times Z^{0,1240}$

C_2 = -7,5888 V_2 este Y

C_3 = -0,1815 V_3 este Z

Valorile calculate ale F, cu ecuațiile (14), (15), respectiv (16), sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE CALCULATE ALE F

Nr. crt	$F_{calculat}$			$F_{observat}$
	cu (14)	cu (15)	cu (16)	
1	-10,608	-5,325	-2,757	1
2	-1,016	0,593	0,140	2
3	10,865	4,755	7,204	7
4	8,900	4,217	3,840	3
5	59,150	58,726	60,839	64
6	39,291	36,221	33,557	33
7	11,894	15,324	11,897	7
8	-2,603	1,598	2,081	2
9	0,749	-0,463	-1,212	2
10	28,686	27,843	26,606	30
11	21,929	21,114	22,583	19
12	21,687	22,835	20,207	15
13	50,074	51,561	54,013	54
r_2=	0,9315	0,9551	0,9785	
s^2 =	5,8293	4,6578	3,2247	

Ecuația (14), obținută prin MCMMP, face predicția cea mai slabă pentru valorile lui F (valoare mică pentru r^2 și mare pentru s^2).

Dacă ecuația F (ecuația 13), pe care încearcă să o aproximeze ecuația QSPR, este liniară rezultatele celor două metode sunt identice.

Concluzii

- Algoritmul MMCL calculează ecuații liniare cu capacitate predictivă mai bună decât MCMMP;
- Cu cât ecuația reală, pe care încearcă să o aproximeze ecuația QSPR, este "mai neliniară" cu atât avantajele MMCL - în comparație cu MCMMP - sunt mai evidente;
- MMCL permite calcularea valorii maxime pentru r^2 - care poate fi obținută cu un set dat de variabile - înainte de calcularea ecuației QSPR.

Bibliografie

1. MOȚOC, I., Structura moleculelor și activitatea biologică, Ed. Facla, Timișoara, 1980, p. 8
2. GHEORGHIU, M. și FILIP, P., Aplicațiile calculatoarelor în chimie, Ed. Științifică, București, 1973, p. 99
3. TARKO, L., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 8, 1997, p. 676

Intrat în redacție:6.02.1997

NICOLAE TOTIR
ȘTEFAN POPOVICI

Reducerea electrocatalitică a oxigenului pe electrozi de nichel modificați chimic cu Fe-tetrafenilporfirină

C.Z.: 541.13

The elctroreduction of dioxygen is an interesting subject for fuel-cells cathodes, electromical corrosion processe, problems of biochemistry and semiconductor physics. The metall-chelate macrocycles play an important part for this subject. In this paper, the electrocatalytic properties of modified nickel electrode surface with Fe-tetraphenylporphyrin for oxygen reduction in aqueous solution, have been investigated.

Cu toate că reducerea electrochimică a oxigenului a fost intens studiată, totuși ea se bucură încă de un real interes. Datorită vitezei mici cu care decurge această reacție, este necesară găsirea de noi substanțe cu proprietăți electrocatalitice. Până în prezent, au fost testate o multitudine de sisteme electrochimice dintre cele mai diverse. S-au folosit ca electrozi diferite metale și aliaje ale acestora, metale nobile, oxizi metalici [1], derivații metal-macrociclici [2-5] și, în mod deosebit, derivații porfirinici [6-11].

În această lucrare au fost studiate proprietățile electrocatalitice ale Fe-tetrafenilporfirinei, pentru reducerea oxigenului în soluție alcalină. S-a elaborat, de asemenea, mecanismul după care decurge reducerea electrochimică a oxigenului.

Partea experimentală

Fe-tetrafenilporfirina s-a preparat utilizând metoda Adler [12], prin refluxarea tetrafenilporfirinei cu clorură de fier în dimetilformamidă. Pentru verificarea purității Fe-tetrafenilporfirinei, s-a înregistrat spectrul UV-vis utilizându-se un aparat SPECORD M40 Carl Zeiss Jena.

Fe-tetrafenilporfirina obținută a fost dizolvată în benzen, rezultând o soluție de concentrație 5.10^{-4} molar. Din această soluție s-au aplicat 0,15 mL pe suprafața electrodului de nichel șlefuit metalografic.

Ca electrolit suport s-a utilizat o soluție de NaOH 0,5 molar preparată din NaOH de puritate analitică și apă tetradistilată. Substanțele organice au fost folosite fără o purificare prealabilă.

Celula de lucru a fost confecționată din Teflon, iar ca electrod auxiliar s-a utilizat un fir de platină. Măsurătorile de potențial au fost raportate la electrodul de calomel saturat. Oxigenul necesar a fost obținut prin electroliza unei soluții apoase de KOH 30%, iar concentrația oxigenului din soluție a fost măsurată cu un aparat tip WTW 0812 WEILHEIM OXI 39. Aparatura de voltametrie ciclică folosită a fost compusă din generator de semnal tip GSTP, un potențiostat tip PRT 40-1X, un înregistrator tip PED-Sefram Paris, un milivoltmetru, toate tip TACUSSEL.

Rezultate și discuții

În figura 1 sunt prezentate voltamogramele ciclice obținute pe electrod de Ni nemodificat chimic (a) și pe electrod de Ni modificat cu Fe-tetrafenilporfirină (b). În primul caz, prezența oxigenului determină creșterea curentului de pic cu 4 mA/cm^2, iar în prezența Fe-tetrafenilporfirinei, această creștere este de 10 mA/cm^2, valoarea maximă obținută pentru curentul de pic fiind de 16 mA/cm^2.

Dr. chim. NICOLAE TOTIR și chim. ȘTEFAN POPOVICI, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, București

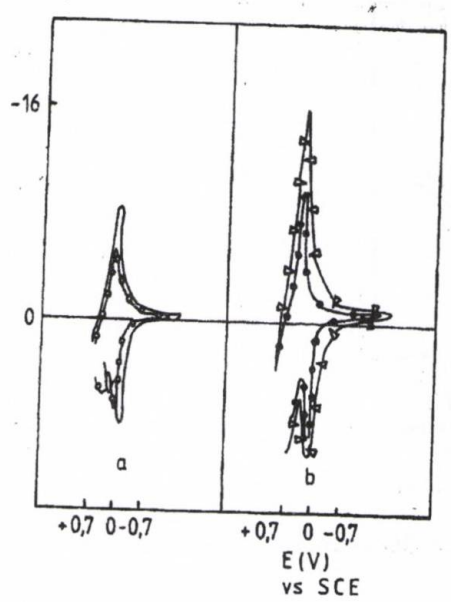


Fig. 1. Voltamogramele ciclice obținute pe electrod de Ni nemodificat chimic (a) și pe electrod de Ni modificat cu Fe-tetrafenilporfirină (b).
a) - o- electrodul de Ni după 30 min de barbotare de argon — electrodul de Ni după 24 min de barbotare de oxigen ;b) - ▽ - electrodul de Ni modificat cu Fe-tetrafenilporfirină după 30 min de barbotare cu argon ; -●- electrodul de Ni modificat cu Fe-tetrafenilporfirină după 24 min de barbotare de oxigen

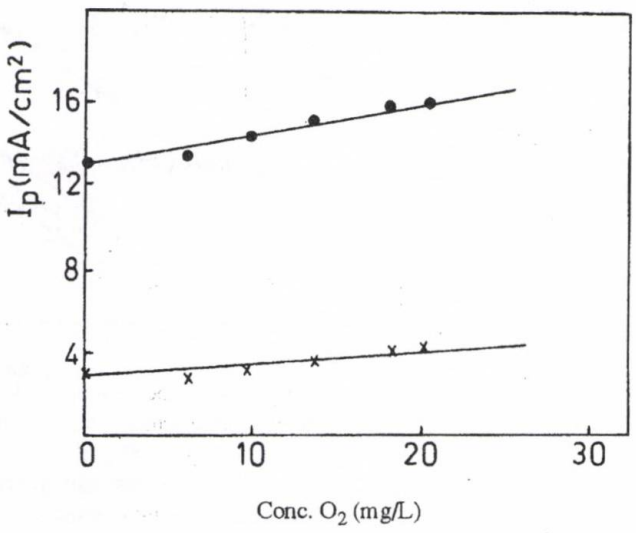


Fig. 2.Dependența densității de curent în funcție de concentrația de oxigen pentru electrodul de Ni; șlefuit metalografic; • - modificat cu Fe-tetrafenilporfirină

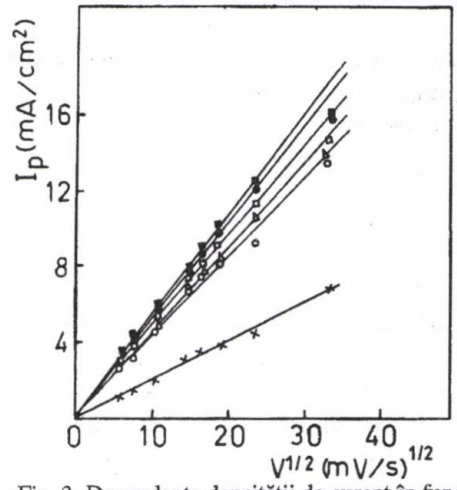


Fig. 3. Dependența densității de curent în funcție de radicalul vitezei de baleiere pentru electrodul de Ni șlefuit metalografic; modificat cu Fe-tetrafenilporfirină la diferite concentrații de oxigen; x-argon; o-5,9 mg/L; ▽ -9,7 mg/L; □-13,7 mg/L; •-17,7 mg/L; ■-20,2 mg/L

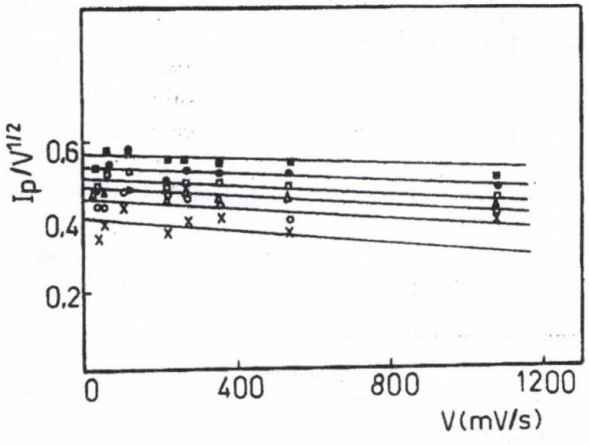


Fig. 4. Dependența raportului dintre densitatea de curent și viteza de baleiere în funcție de viteza de baleiere pentru electrodul de Ni modificat cu Fe-tetrafenilporfirină la diferite concentrații de oxigen; x-argon; o-5,9 mg/L; Δ-9,7 mg/L; □-13,7 mg/L; •-17,7 mg/L; ■-20,2 mg/LO_2

Variația densității de curent cu concentrația de oxigen este prezentată în figura 2. Se poate constata din această figură o creștere de patru ori a densității de curent, această creștere în cazul electrodului de Ni modificat cu Co-tetrafenilporfirină fiind de două ori [13]. Variația liniar crescătoare a densității de curent cu creșterea concentrației de oxigen, este confirmată și de alte cercetări în domeniu [9, 14]. În figura 3 este prezentată variația densității de curent cu radicalul vitezei de baleiere pentru electrodul de Ni nemodificat chimic și pentru electrodul de Ni modificat cu Fe-tetrafenilporfirină, la diferite concentrații crescătoare de oxigen. Alura dreptelor obținute indică faptul că în aceste condiții de lucru, reducerea oxigenului este un proces controlat de difuzie, fapt confirmat și de reprezentarea grafică din figura 4. Reducerea valorii supratensiunii de electrod este un alt criteriu de apreciere a activității electrocatalitice.

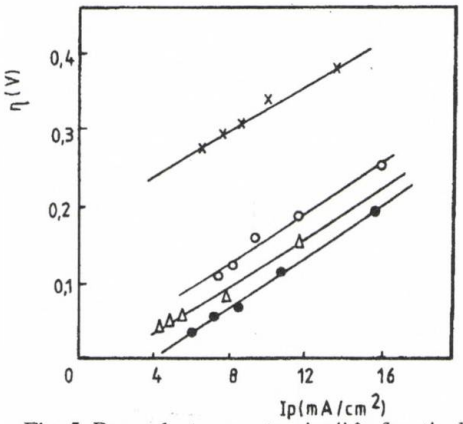


Fig. 5. Dependența supratensiunii în funcție de densitatea de curent pentru electrodul de nichel; x-șlefuit metalografic; o-modificat cu Co-tetrafenilporfirină; Δ - modificat cu Ni-tetrafenilporfirină; •-modificat cu Fe-tetrafenilporfirină

Reducerea valorii supratensiunii de electrod este un alt criteriu de apreciere a activității electrocatalitice. În figura 5 este prezentată dependența supratensiunii în funcție de densitatea de curent pentru electrodul de nichel nemodificat chimic (x), modificat cu Co-tetrafenilporfirină (•), modificat cu Ni-tetrafenilporfirină (▽) și electrodul de nichel modificat cu Fe-tetrafenilporfirină (o). Astfel, Co-tetrafenilporfirina reduce supratensiunea cu 174 mV, Ni-tetrafenilporfirina cu 202 mV, iar Fe-tetrafenilporfirina cu 233 mV. Pentru electrodul de nichel modificat cu Fe-tetrafenilporfirină, sunt îndeplinite criteriile de diagnoză pentru procese electrocatalitice [15]:

1) Scăderea valorii raportului Ip/V cu creșterea vitezei de baleiere.

Acest lucru reiese din figura 4, alura descendentă a dreptelor obținute confirmând criteriul.

2) Ip poate atinge o valoare limită.

În domeniul de potențial s-au folosit timpi de baleiere cuprinși între 4 și 200 s; s-a constatat că peste această valoare a timpului de baleiere, valoarea curentului de pic nu se mai modifică.

3) Ip este mai mare decât valoarea calculată cu ecuația Randles-Sevcic.

$$Ip = -(2{,}69 \cdot 10^5) n^{3/2} Co^{o} D^{1/2} V^{1/2} \qquad (1)$$

Tabelul 1

VARIAȚIA CURENTULUI DE PIC ÎN FUNCȚIE DE NATURA ELECTRODULUI

V, mV/s	Ip calculat cu ecuația Randles-Sevcic		Ip măsurat experimental	
	mecanism cu 2 e^-	mecanism cu 4 e^-	Ni+CoTPP	Ni-FeTPP
	mA/cm^2	mA/cm^2	mA/cm^2	mA/cm^2
545	3,43	13,1	13,6	15,9
363	2,79	9,73	12,5	14,24
272	2,42	6,88	10,2	13,6
218	2,16	6,14	9	12,33
109	1,53	4,35	8	9,06
54,5	1,08	3,07	5,5	6,2
36,33	0,88	2,5	4,3	4,61
27,25	0,76	2,17	3,2	4,23

În tabelul 1 sunt prezentate comparativ valorile curentului de pic calculate cu ecuația Randles-Sevcic pentru transferul a 2 și 4 electroni, cu valorile experimentale obținute pentru reducerea oxigenului pe electrozi de nichel modificați cu Co-tetrafenilporfirină și cu Fe-tetrafenilporfirină. Pentru ambii electrozi modificați, valorile densității de curent sunt mai mari decât valorile teoretice calculate cu ecuația Randles-Sevcic pentru transferul a 2 și 4 electroni. Elucidarea mecanismului de reducere a oxigenului utilizând derivați metal-macrociclici, are în vedere aportul metalului sau al porfirinei ca atare, ori efectul cumulat al acestora. Din acest punct de vedere, reacția de reducere a oxigenului în funcție de natura metalului central, indică faptul că procesul electrocatalitic decurge pe metalul din macrociclu; materialele sunt oxidate chimic de către oxigen care în prima fază se reduce la apă oxigenată, apoi la apă [16]. De aceea este necesar ca potențialul metalului să fie aproape de potențialul reversibil de reducere a oxigenului. Reducerea oxigenului la apă, presupune transferul unui proton [17]; reacția este puternic ireversibilă, iar în mediu alcalin se poate opri la formarea speciei stabile HO^-. În continuare, oxidarea la oxigen decurge relativ ușor, viteza generală a procesului putând fi mărită prin utilizarea unui catalizator care să disproporționeze HO_2^-, pentru a genera OH^- și $1/2O_2$.

Din aceste date se poate concluziona că în condițiile noastre de lucru, reducerea oxigenului decurge concomitent printr-un mecanism cu transferul a 2 și 4 electroni. Pentru transferul a 2 electroni, mecanismul se prezintă astfel:

$$FeTPP + O_2 = FeTPPO_2\ (ads)$$
$$FeTPPO_2(ads) + e^- = FeTPPO_2^-$$
$$FeTPPO_2^- + e^- = FeTPPO_2^{2-}$$
$$FeTPPO_2^{2-} + H_2O^- = FeTPP + O_2H^-(ads) + OH^-$$
$$O_2H^-\ (ads) + H_2O = H_2O_2 + OH^-$$

În cazul transferului a 4 electroni, procesul de reducere decurge astfel:

$$FeTPP + O_2 = FeTPPO_2\ (ads)$$
$$FeTPPO_2\ (ads) + H_2O + 2e^- = FeTPPHO_2^- + OH^-$$
$$FeTPPHO_2^- + H_2O + 2e^- = FeTPP + 3OH^-$$

Concluzii

Privind comparativ valorile obținute pentru densitatea de curent, se poate concluziona că Fe-tetrafenilporfirina prezintă o bună activitate electrocatalitică pentru reducerea oxigenului, în mediul alcalin. De asemenea, s-a constatat că Fe-tetrafenilporfirina prezintă o bună stabilitate în mediu de reacție.

Pentru condițiile noastre de lucru, activitatea catalitică crește în ordinea: CoTPP < NiTPP < FeTPP. Reducerea oxigenului pe electrodul de nichel modificat cu FeTPP, decurge prin transferul a 2 și 4 electroni.

Bibliografie

1. CHANG, C.C., WEN, T.C. și TIEN, H.J., Electrochimia Acta, **42**, 1997, p. 557
2. RJASINSKI, L., Electrochem. Soc., 1965, p. 526
3. HOLZE, R., Zeitschrift fur Physicalische Chemie, **185**, 1994, p. 1
4. CHOI, Y., CHJO, K., PARC, S. și DODAPANENI, J., Electrochem. Soc., **142**, 1995, p. 4107
5. MIZUTANI, F., IIJIMA, S., TANABE, Y. și TSUDA, K., Synthetic Metals, **18**, 1987, p. 111
6. HOLZE, R. și YEAGER, E., Dechema Manographien Band **98**-Verlag Chemie, 1985, p. 499
7. TSIONSKY, M. și OLEV, O., Electrochem. Soc., **142**, 1995, p. 2132
8. HOLZE, R., Spring Meeting, Boston, May 4-9, 1986, p. 504
9. YUASA, T., NAGAIWA, M., KATO, I., SEKINE, I. și HAYASHY, S., J. Electrochem. Soc., **142**, 1995, p. 2612
10. BILOUL, A., GOUEREC, P., SAVY, M. și SCARBEK, G., J. Appl. Electrochem., **26**, 1996, p. 1139
11. ROLAND, J.F. și ANSON, F., J. Electroanal Chem., **336**, 1992, p. 245
12. ADLER, A.D., J. Org. Chem., **32**, 1966, p. 476
13. TOTIR, N.D. și POPOVICI, St., Rev. Roum. Chim., (în curs de publicare)
14. TOTIR, N.D. și POPOVICI, Șt., Conferința de Chimie și Inginerie Chimică, București, 1995, p. 405
15. GREEF, R. și PEAT, R., Instrumental Methods in Electrochemistry, 1993
16. BOCKRIS, J.O'M., Surface Electrochemistry, Plenum Press, 1993
17. APPLEBY, A.J., Review, Elveția, 1993

Intrat în redacție: 19 II 1997

ANCA DUȚĂ
DIANA GEORGESCU
DAN GEANĂ

Echilibre lichid - vapori în sisteme binare de *n*-alcani cu asimetrie dimensională

C.Z.: 541.123.2

Vapor-liquid equilibria (VLE) calculations in binary asymmetryc systems containing n-alkanes were performed, using two equations of state (EOS). The equations are the General Equation of State (GEOS) and the peng - Robinson (PR). Good results were obtained with the both equations in calculation of VLE in systems with carbon number C≤16. For systems with higher asymmetry (C>16), calculations based on the PR-EOS led to better results.

Sistemele puternic asimetrice care implică numai *n*-alcani prezintă diagrame de faze complexe. În literatură [10], se menționează că apariția miscibilității parțiale în faza lichidă - ca o consecință a abaterii de la idealitate datorată diferențelor dimensionale - apare la sisteme binare în funcție de numărul de atomi de carbon din molecula alcanilor. Astfel, considerând componentul (1) metan, etan respectiv propan, primele sisteme, care prezintă acest fenomen, au componentul (2) hexan, octadecan respectiv tetratriacontan.

Modelarea echilibrelor lichid - vapori în aceste sisteme cu ajutorul ecuațiilor de stare necesită, de obicei, introducerea a doi parametri de interacțiune în regulile de amestecare.

Această lucrarea are ca obiectiv modelarea echilibrelor lichid-vapori în sisteme cu asimetrie dimensională medie și mare pe baza ecuației de stare GEOS, cuplată cu reguli de amestecare de tip Van der Waals corectate cu doi parametri de interacțiune. Rezultatele se discută comparativ cu cele obținute prin utilizarea ecuației Peng-Robinson. Au fost investigate sisteme binare de *n*-alcani între catenele cărora există diferențe de minim șapte atomi de carbon. Datele experimentale de echilibru au fost selectate din literatură, fiind integrate într-o bază de date.

Procedura de calcul

Ecuația GEOS este o ecuație cubică generală de stare de tip Van der Waals [4,5]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V-d)^2+c} \tag{1}$$

În lucrare s-a considerat dependența de temperatură a parametrului *a* original propusă:

$$a(T) = a\beta(T_r); \qquad \beta(T_r) = T_r^{-m} \tag{2}$$

Parametrii *a*, *b*, *c* și *d* se obțin din condițiile limită ale punctului critic, ca funcții de criteriul lui Riedel (α_C) și de parametrul de contracție izoterm, *m*. Ecuația Peng-Robinson s-a utilizat în forma clasică [8] și s-a considerat un caz particular al ecuației GEOS în care:

Ing. ANCA DUȚĂ și ing. DIANA GEORGESCU, Universitatea Transilvania, Facultatea de Știință și Ingineria Materialelor; prof. dr. ing. DAN GEANĂ, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

$$\left[1 + m_{PR}\left(1 - T_r^{1/2}\right)\right]^2; \quad b = 0.0778RT_c / P_c \tag{3}$$

$$c = -2b^2; \qquad d = -b \tag{4}$$

Parametrii α_C și m au fost obținuți prin regresie asupra seturilor de date de referință generate cu ecuația Ambrose [1], pentru fiecare *n*-alcan pur până la eicosan. Pentru alcanii superiori datele de echilibru P_s-T, utilizate ca referință, au fost generate pe baza expresiilor propuse de Magoulas și Tassios, [7].

În tratarea amestecurilor binare, constantele *a*, *b*, *c* și *d* ale ecuației de stare (1) s-au obținut din valorile corespunzătoare ale componenților puri, pe baza unor reguli de amestecare de tip Van der Waals de forma:

$$a = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} X_i X_j a_{ij} \tag{5}$$

$$a_{ij} = \left(a_i a_j\right)\left(1 - k_{ij}\right) \tag{6}$$

$$b = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} X_i X_j b_{ij} \tag{7}$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2}\left(b_i + b_j\right)\left(1 - h_{ij}\right) \tag{8}$$

$$c = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} X_i X_j c_{ij} \tag{9}$$

$$c_{ij} = \pm\left(c_i c_j\right)^{1/2}; \quad \text{cu "+" pentru } c_i, c_j > 0 \text{ și "-" pentru } c_i \text{ sau } c_j < 0 \tag{10}$$

$$d = \sum_{i=1}^{2} X_i d_i \tag{11}$$

Prin similitudine cu semnificația propusă de Van der Waals pentru ecuația sa, s-a presupus că parametrii ce urmează reguli de amestecare pătratice sunt "parametrii energetici" iar cei ce se obțin prin medieri liniare sunt "parametrii dimensionali".

Regulile de amestecare (5-11) conțin doi parametri de interacțiune binari. Parametrii k_{12} și h_{12} s-au determinat printr-un calcul de regresie asupra datelor experimentale de echilibru, prin minimizarea unei funcții obiectiv bazată pe erorile în estimarea presiunilor de echilibru, notată FOBP:

$$FOBP = \sum_{i=1}^{NEX}\left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}}\right)^2 \tag{12}$$

Calculele de echilibru au fost de tip "Bubble Point": se consideră cunoscută temperatura, *T* și compoziția fazei lichide, *X*, determinându-se presiunea de echilibru, P și compoziția fazei de vapori, *Y*.

Aprecierea calității modelelor reprezentate de ecuațiile de stare a fost exprimată, relativ la datele experimentale de referință, în termeni de abatere absolută medie a presiunii totale, AADP și erori absolute în estimarea compoziției fazei de vapori, DY:

$$AADP = \frac{1}{NEXP}\sum_{i=1}^{NEXP}\left|\frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}}\right| 100 \tag{13}$$

$$\Delta Y = \frac{1}{NEXP}\sum_{i=1}^{NEXP}\left|Y_i^{calc} - Y_i^{exp}\right| 100 \tag{14}$$

Rezultate și discuții

În limitele bazei de date avută la dispoziție, s-au testat sisteme binare în care ambii componenți sunt alcani. Dintre aceștia, componentul (1) este cu moleculă mică (metan, etan, propan) iar componentul (2) are moleculă mare (decan, hexadecan, eicosan, hexacontan) astfel încât sistemele pot fi descrise ca prezentând asimetrie dimensională mare.

Un număr de 18 sisteme investigate au putut fi corect reprezentate cu ambele ecuații de stare. În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele obținute în modelarea acestor sisteme utilizând ecuația GEOS cuplată cu reguli de amestecare corectate cu doi parametri de interacțiune. În tabelul 2 se prezintă același tip de rezultate obținute cu ecuația Peng-Robinson.

Tabelul 1

REZULATATELE CALCULELOR DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI ÎN SISTEME CU ASIMETRIE MODERATĂ UTILIZÂND ECUAȚIA GEOS

Sistem	T[K]	Nr. puncte convergente / nr.total puncte	k_{ij}	h_{ij}	AADP [%]	DY
C_1 - C_{10}	277,61	5/5	-0,0666	0,0048	3,46	0,80
[2,13]	310,94	5/5	-0,0750	0,0111	1,96	1,05
	348,17	7/7	-0,0728	0,0133	1,20	0,22
	373,17	10/10	-0,0810	0,0132	1,35	0,45
	423,17	7/7	-0,1327	0,0050	0,45	1,03
C_2 - C_{10}	277,61	5/5	-0,0249	0,0031	1,28	0,02
[12]	344,28*	4/5	-0,0568	0,0183	0,47	0,81
	377,61*	6/7	-0,0539	0,0152	1,54	2,47
	410,94*	6/7	-0,0571	0,0090	1,67	2,0
C_3 - C_{10}	377,61*	5/6	-0,0353	0,0056	1,36	0,13
[11]	477,61*	3/4	-0,1485	-0,0489	0,17	1,25
C_2 - C_{11}	298,15	10/10	-0,0553	0,0110	1,17	**-
[3]	318,15	10/10	-0,0618	0,0113	2,57	**-
C_3 - C_{16}	273,15	5/5	-0,0750	-0,0461	0,52	**-
[6]	283,15	8/8	-0,0900	-0,0090	3,38	**-
	293,15	10/10	-0,0874	-0,0027	2,50	**-
	303,15	10/10	-0,0891	0,0022	2,36	**-
	313,15	10/10	-0,0882	0,0026	2,68	**-
Media					1,77	0,93

Tabelul 2

REZULATATELE CALCULELOR DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI ÎN SISTEME CU ASIMETRIE MODERATĂ UTILIZÂND ECUAȚIA PENG-ROBINSON

Sistem	T[K]	Nr. puncte convergente / nr.total puncte	k_{ij}	h_{ij}	AADP [%]	DY
C_1 - C_{10}	277,61	5/5	0,0470	-0,0056	1,75	0,03
	310,94	5/5	0,0483	0,0058	1,25	0,05
	348,17	7/7	0,0891	0,0189	0,79	0,06
	373,17	10/10	0,0896	0,0165	1,09	0,13
	423,17	7/7	0,0278	-0,0108	0,38	0,36
C_2 - C_{10}	277,61	5/5	0,0213	-0,055	0,40	0,02
	344,28*	4/5	0,0041	-0,0054	0,16	0,50
	377,61*	6/7	0,0072	0,0045	0,25	0,79
	410,94*	6/7	0,0138	0,0078	0,55	0,78
C_3 - C_{10}	377,61*	5/6	-0,0015	0,0032	0,78	0,07
	477,61*	3/4	0,0004	0,0015	1,03	0,63
C_2 - C_{11}	298,15	10/10	0,0129	0,0084	0,46	**-
	318,15	10/10	0,0096	0,0104	1,11	**-
C_3 - C_{16}	273,15	5/5	-0,0350	-0,1151	0,81	**-
	283,15	8/8	-0,0211	-0,0323	3,32	**-
	293,15	10/10	-0,0009	0,0011	1,82	**-
	303,15	10/10	-0,0011	-0,0010	1,41	**-
	313,15	10/10	-0,0010	-0,0010	1,77	**-
Media					1,12	0,31

* Datele experimentale cuprind și punctul critic

** Date de referință de tipul T-P-X

Practic, ambele ecuații de stare s-au dovedit performante, cu o ușoară superioritate a ecuației Peng-Robinson în calculul compoziției fazei de vapori.

Echilibrul în regiunea punctului critic al amestecurilor a fost descris de ambele ecuații cu mai puțină exactitate (abateri în presiune și compoziție mai mari).

În figura 1 se prezintă diagramele de echilibru calculate și experimentale pentru sistemul propan-hexadecan, la 283,15°C.

S-au investigat și două sisteme cu foarte mare asimetrie moleculară: C_2H_6 - $C_{20}H_{42}$ și C_3H_8 - $C_{60}H_{122}$.

Pentru sistemul C_2H_6 - $C_{20}H_{42}$ la T = 350K, [9], cuprinzând 11 date P-X-Y, rezultatul calculelor este prezentat în tabelul 3 și în figura 2.

Tabelul 3

REZULTATUL CALCULELOR DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI SISTEMUL C_2H_6 - $C_{20}H_{42}$

EOS	k_{ij}	h_{ij}	AADP [%]	DY	Nr. puncte convergente
GEOS	-0,2066	0,0117	5,33	2,11	9
Peng - Robinson	0,0280	0,0256	1,45	0,12	11

Tabelul 4

REZULTATUL CALCULELOR DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI CU ECUAȚIA PENG-ROBINSON ÎN SISTEMUL C_3H_8-C_{60}-H_{122}

k_{ij}	h_{ij}	AADP [%]	T[K]
0,0375	0,1050	9,94	380
0,0357	0,0924	3,88	400
0,0214	0,0464	3,23	420

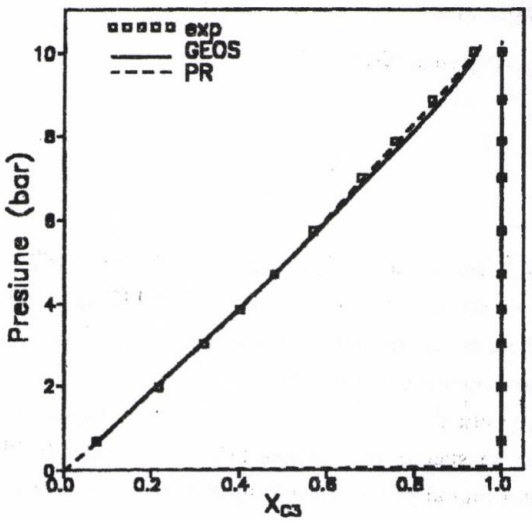


Fig. 1. Sistem C_3H_8-$C_{16}H_{34}$;
Diagrama P-X,Y la T=283,15 K

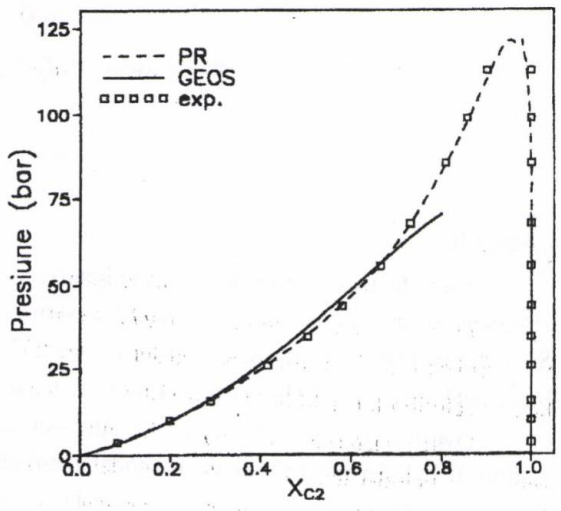


Fig. 2. Sistem C_2H_6-$C_{20}H_{42}$;
Diagrama P-X,Y la T=350 K

Figura 2 arată comparativ diagramele de faze calculate cu cele două ecuații de stare. Ecuația Peng-Robinson descrie corect și regiunea apropiată punctului critic, în timp ce ecuația GEOS descrie satisfăcător comportarea de echilibru până la o presiune de 70 bar.

Superioritatea ecuației Peng-Robinson rezultă și din valorile abaterilor absolute medii prezentate comparativ în tabelul 3.

Ultimul sistem de acest tip care a fost investigat este sistemul C_3H_8-$C_{60}H_{122}$ pentru care au fost utilizate datele experimentale prezentate de Peters și colaboratorii, [10]. Utilizând ecuația Peng-Robinson s-au obținut datele sintetizate în tabelul 4. Ecuația GEOS nu permite o reprezentare satisfăcătoare a acestui sistem.

Rezultatele prezentate în acest fel pot fi apreciate ca bune ținând cont de natura sistemului investigat. Totuși, trebuie menționat că fiecare din aceste rezultate este obținut admițând eliminarea a câte unui punct din fiecare set de date experimentale, pentru care programul de calcul converge la soluția trivială. Acest punct este situat în vecinătatea punctului critic indicând posibilitățile reduse ale ecuației de stare de a modela această porțiune a diagramei de echilibru.

Figura 3 prezintă diagramele de echilibru lichid-vapori în sistemul propan-hexacontan la două temperaturi, T = 400 K și T = 420 K, obținute prin modelare, comparativ cu datele experimentale.

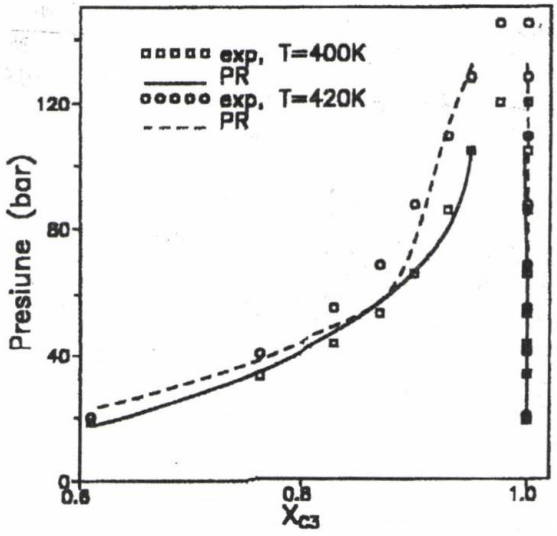


Fig. 3. Sistem C_3H_8-C_{60}-H_{122}; Diagrama P-X,Y

Concluzii

S-au efectuat calcule de echilibru lichid-vapori utilizând ecuațiile GEOS și Peng-Robinson pentru sistemele binare de *n*-alcani în care unul din componenți are 10 sau mai mulți atomi de carbon în moleculă. S-au utilizat reguli de amestecare cu doi parametri în ambele ecuații de stare, care au permis o reprezentare bună a echilibrelor lichid-vapori în sistemele cu asimetrie dimensională moderată.

Pentru sistemele cu asimetrie dimensională accentuată (etan-eicosan și propan-hexacontan), echilibrul lichid-vapori nu poate fi modelat satisfăcător, în special în regiunea critică a amestecurilor. Sistemul C_3H_8-$C_{60}H_{122}$ a putut fi reprezentat satisfăcător numai prin ecuația Peng-Robinson, exceptând domeniul din apropierea punctului critic.

Bibliografie

1. AMBROSE, D., ESDU International Ltd. 1988
2. BEAUDOIN, J.M. și KOHN, J.P., Chem. Eng. Data, **12**, nr. 2., 1967, p. 189
3. ESTERA, S.S., ARBUCKLE, M.M., LUKS, K.D., Fluid Phase Equilibria, **35**, 1987, p. 291
4. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), **37**, 1986, p. 303
5. GEANĂ, D., Rev. Chim. (București), **37**, 1986, p. 951
6. ISHIDA, K., NODA, K. și HIRAKO, K., Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shorcikai Kenkyu Hokoku, **26**, 1975, p. 355
7. MAGOULAS, K., TASSIOS, D., Fluid Phase Equilibria, **56**, 1990, p. 119
8. PENG, D.Y. și ROBINSON, D.B., Ind. Eng. Chem. Fundam., **15**, 1976, p. 59
9. PETERS, C.J., Fluid Phase Equilibria, **34**, 1987, p. 287
10. PETERS, C.J., de ROO, J.L. și SWAAN, A.L., Fluid Phase Equilibria, **85**, 1993, p. 301
11. REAMER, H.H. și SAGE, B.H., J. Chem. Eng. Data, **11**, 1966, p. 17
12. REAMER, H.H. și SAGE, B.H., Chem. Eng. Data, **7**, 1962, p. 161
13. WIESE, H.C., REAMER, H.H și SAGE, B.H., J. Chem. Eng. Data, **15**, 1970, p. 75

Intrat în redacție: 12 XII 1997

ANA MARIA JOSCEANU
STEVEN SMITH
PETER MOORE

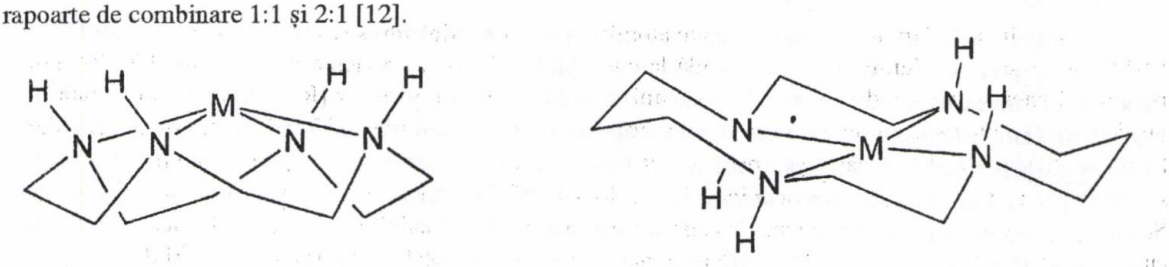
Complexarea Cu(II) și Ni(II) cu trei liganzi luminescenți dotați cu grupări laterale {bis 2,2'-bipiridil)-2,2'-bipiridil-5-il-metil}Ru(II)

C.Z.: 678.675

The complexing characteriristics of three macrocyclic polyamines, bearing {bis-2,2-bipyridyl)-2,2'-bypiridyl-5-yl-methyl}Ru(II)-pendent arms, towards Cu(II) and Ni(II) in aqueous systems have been investigated by luminescence quenching. There are large differences in the stability constants values when compared to the corresponding complexes formed by the parent compounds 9N3, 12N4. This is explained using molecular models of the free ligands and their transition metal complexes.

Asemănător altor poliamine ciclice, 1,4,7,11-tetraazaciclotetradecanul (cyclamul), 1,4,7,10-tetraazociclododecanul (cyclenul) și 1,3,9-triazaciclononanul (9N3) sunt liganzi foarte buni pentru cationii divalenți ai unor metale tranziționale (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}), dovedind proprietăți complexante mai bune decât analogii lor aciclici [1-5]. Totuși, o caracteristică surprinzătoare este constatarea că cyclenul este un ligand mai bun pentru Pb^{2+} și Cd^{2+} decât cyclamul, fapt ce contrazice binecunoscutul concept al selectivității prin compatibilitate dimensională (tabelul 1, valorile log K_1 se referă la complecși de tip 1:1). În ciuda cavității de dimensiuni mai mari, cyclamul găzduiește mai bine ionii de dimensiuni mai mici (Cu^{2+}, Ni^{2+}), iar cyclenul pe cei de dimensiuni mai mari (Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}). Studii cu raze X [6] și structuri modelate matematic [7,8] au arătat că cyclenul adoptă o conformație *trans-I*, iar metalul se află la 0,5Å deasupra planului format de cei patru atomi de azot. Cea mai stabilă conformație pentru cyclam este *trans-III* (fig. 1). Ionii metalici sunt hexacoordinați în complecșii *trans-III* și de multe ori numai pentacoordinați, atunci când interacționează cu cyclenul, lucru demonstrat de multe structuri cristaline [6].

În ceea ce privește ligandul 9N3, acesta este un donor σ pur, fără capacitate acceptoare de tip π și coordinează facial diverse metale cu stări de oxidare variabile, formând complecși ligand:metal cu rapoarte de combinare 1:1 și 2:1 [12].



trans–I *trans–III*

Fig. 1. Configurațiile cele mai favorizate energetic ale cyclen (*trans*-I) și cyclam (*trans*-III) în complecșii lor cu ioni metalici, bazate pe calcule de energie de deformare [9, 11]

Conf. dr. ANA MARIA JOSCEANU,Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială ,
dr. STEVEN SMITH și prof. dr. PETER MOORE, Universitatea Warwick, Departamentul de Chimie, Marea Britanie

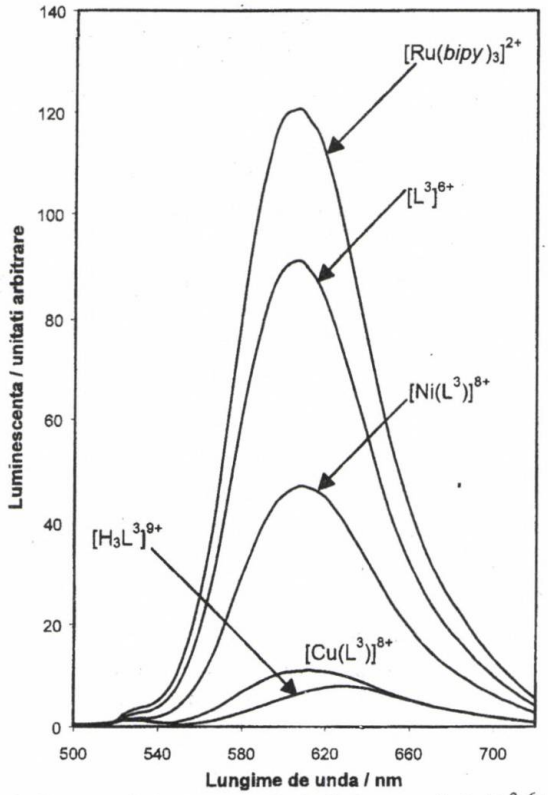
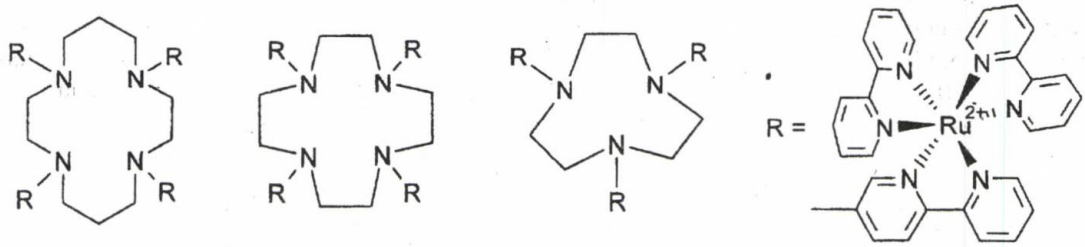


Fig. 2. Comparație între spectrele de liminescență ale $[L^3]^{6+}$, $[Ni(L^3)]^{8+}$, $[Cu(L^3)^{8+}]$, $[H_3L^3]^{9+}$ (toate 2 x 10^{-6} mol dm^{-3}) și $[Ru(bipy)_3]Cl_2$ (6x10^{-6} mol dm^{-3}) după excitare la λ_{ex} = 450 nm]

Aceste trei macrocicluri au fost implicate în sinteza altor liganzi capabili să fixeze ioni ai metalelor tranziționale și în același timp să reacționeze față de un stimul extern (*p*H, potențial, lumină) spre a realiza un control macroscopic asupra procesului microscopic de complexare a oaspetelui [13, 14].



L¹ **L²** **L³**

Grupările $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ au fost atașate atomilor de azot, obținându-se astfel azamacrociclurile L^1-L^3, care prezintă o luminescență sensibilă la complexare [15, 16]. Iradierea în domeniul 450-460 nm permite obținerea unui randament ridicat de luminescență datorită grupărilor $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ și centrată în jur de 610 nm. Intensitatea de emisie în soluții apoase puternic acide atinge 75% din intensitatea emisiei $[Ru(bipy)_3]Cl_2$ și scade pe măsură ce *p*H-ul soluției scade, sau ioni ai metalelor tranziționale precum Cu^{2+} și Ni^{2+} pătrund în cavitatea macroscopică (fig. 2). Ionii Zn^{2+} nu induc nici o modificare a luminescenței. Stingerea luminescenței este suficient de sensibilă pentru a permite cuantificarea interacției acestor liganzi cu speciile H_3O^+, Cu^{2+} și Ni^{2+}. Au fost determinate constantele de stabilitate prin măsurători de stingerea luminescenței și s-a procedat la modelarea structurilor moleculare ale speciilor rezultate pentru a argumenta rezultatele obținute.

Partea experimentală

Toate substanțele au fost de cea mai bună calitate disponibilă comercial și au fost folosite fără a fi purificate suplimentar. Liganzii luminescenți L^2-L^3 au fost preparați și donați de Dr. P. Sheldon [18]. Stabilitatea complecșilor formați de compușii L^2-L^3 cu Cu^{2+} și Ni^{2+} în soluții apoase tamponate a fost determinată fluorimetric, folosind fie un spectrofluorimetru Hitachi F-200, fie Perkin Elmer LS-5.

Lungimea de undă pentru excitare a fost 450 nm, iar emisia a fost observată la 600, 610 și respectiv 607 nm. Seturi de soluții conținând cantități constante de ligand (de regulă $2x10^{-6}$ mol dm^{-3}) și cantități variabile de metal au fost lăsate să atingă starea de echilibru și au fost iradiate spre a determina intensitatea emisiei la lungime de undă fixă. Domeniul de concentrații utilizat pentru Cu^{2+} a fost $8x10^{-7}$ la $2x10^{-5}$ mol dm^{-3}, în timp ce pentru Ni^{2+} domeniul a fost $2x10^{-6}$ la $5x10^{-3}$ mol dm^{-3}. S-a adăugat tampon 2,4,6-colidină ($5x10^{-2}$ mol dm^{-3} la care s-a adăugat $HClO_4$, pentru a ajusta *p*H-ul) atât în soluția de metal, cât și de ligand. Temperatura a fost menținută la 25,0 ± 0,1°C în toate experimentele.

Modelarea mecanică și dinamică a configurațiilor a fost realizată cu programul specializat Hyperchem versiunea 4, incluzând și modificația ChemPlus. Modelarea mecanică a fost desfășurată în vid, folosind MM^+, cu algoritmul Polak-Rubiere din dotarea programului Hyperchem.

Rezultate și discuții

În domeniul de *p*H investigat toți cei trei liganzi sunt prezenți sub formă de liganzi neutri și ca specii monoprotonate [14, 18]. La adăugare de Cu(II) sau Ni(II) reacțiile care au loc sunt (L=L^1-L^3):

$$M^{2+} + L \overset{k_L}{\rightleftharpoons} ML^{2+} \quad (1)$$

$$M^{2+} + HL^{+} \overset{k_{HL}}{\rightleftharpoons} ML^{2+} + H^{+} \quad (2)$$

Luminescența observată, F_{obs}, este dată de ecuația (3) (F_L, F_{HL}, F_{H2L}, F_{ML} sunt luminescențele molare intrinsece ale speciilor L, HL^+, H_2L^{2+} și respectiv ML^{2+}):

$$F_{obs} = F_L[L] + F_{HL}[HL^{+}] + F_{H_2L}[H_2L^{2+}] + F_{ML}[ML^{2+}] \quad (3)$$

Modificarea luminescenței observate, F_{obs}, ca urmare a adăugării unor cantități crescătoare de Cu(II) sau Ni(II) într-o soluție apoasă de L^2 este prezentată în figurile 3 și 4. Date experimentale referitoare la complexarea liganzilor L^2 și L^3 au fost analizate printr-o metodă neliniară prezentată în literatură pentru a obține valorile numerice ale constantelor de stabilitate [16]. Constantele de stabilitate calculate sunt prezentate în tabelul 2, împreună cu valorile raportate anterior pentru complecșii formați de L^1 cu Cu(II) și Ni(II).

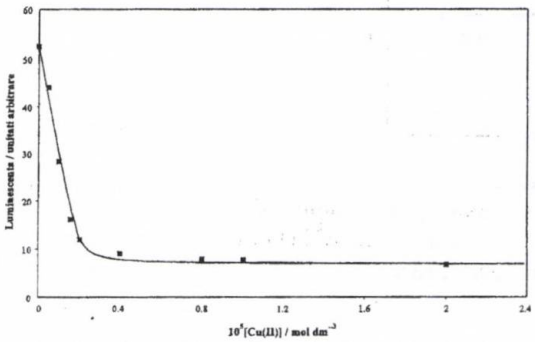


Fig. 3. Variația luminescenței unei soluții apoase de L^2 ($2x10^{-6}$ mol dm^{-3}) cu concentrația metalului la *p*H 7,43, μ=$5x10^{-3}$ mol dm^{-3} (tampon 2,4,6-colidină), λ_{ex}=454 nm, λ_{em}=610 nm și 25°C

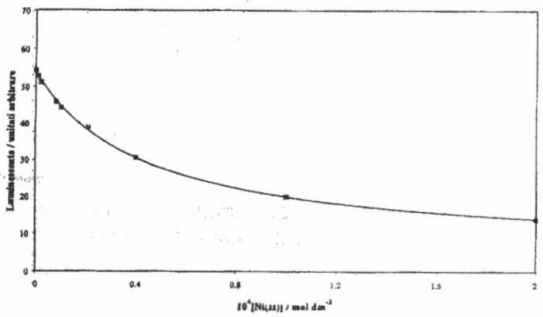


Fig. 4. Variația luminescenței unei soluții apoase de L^2 ($2x10^{-6}$ mol dm^{-3}) cu concentrația metalului la *p*H 7,43, μ=5.10^{-3} mol dm^{-3} (tampon 2,4,6-colidină), λ_{ex}=454 nm, λ_{em}=610 nm și 25°C

Tabelul 1

COMPARAȚIE ÎNTRE CAPACITATEA COMPLEXANTĂ A *CYCLENULUI* ȘI *CYCLANULUI* LA 25°C ȘI μ=0,1 mol dm^{-3} [3,9,10]

Ion metalic	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
raza ionică, Å	0,57	0,69	0,74	0,95	1,18
log K_1(*cyclen*)	23,3	16,4	16,2	14,3	15,9
log K_1(*cyclam*)	27,2	22,2	15,5	11,7	11,3

Tabelul 2

CONSTANTELE DE STABILITATE ($\log 10\ K_{ML}$) PENTRU COMPLECȘI 1:1 AI UNOR LIGANZI POLIAMINICI CU IONI AI METALELOR TRANZIȚIONALE ÎN SOLUȚII APOASE LA 25°C

Ligand	Cu(II)	Ni(II)	μ / mol dm^{-3}	Ref.
9N3	16,2	12,4	0,1	12
cyclen	24,8	16,4	0,1	21,22
cyclam	22,2	27,7	0,1	1,2
L^3	7,19 ± 0,05	4,10 ± 0,09	0,01	
L^2	7,43 ± 0,01	4,46 ± 0,03	0,005	
L^1	6,00 ± 0,01	4,42	0,005	16

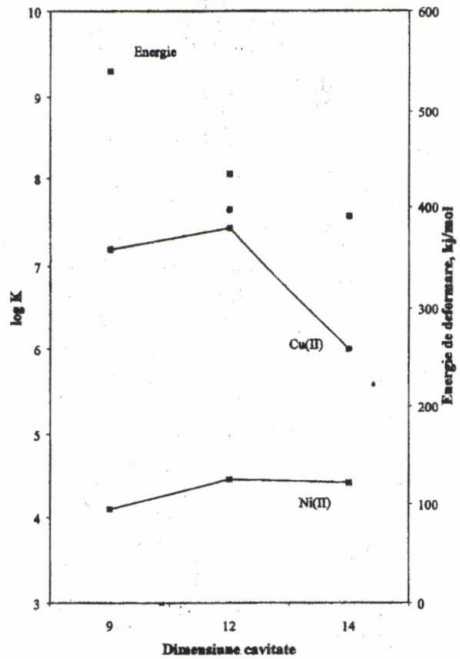


Fig. 5. Variația constantelor de stabilitate ale complecșilor formați de liganzi și a energiei de deformare a liganzilor liberi în seria L^1-L^3 în funcție de dimensiunea cavității macrociclice

Constantele de stabilitate sunt mult mai scăzute decât cele raportate pentru compușii nefuncționalizați. Complecșii cu Cu^{2+} sunt cu două sau trei ordine de mărime mai stabili decât complecșii cu Ni^{2+}, conform seriei de stabilitate Irving-Williams și în concordanță cu valorile deja raportate pentru cyclam, cyclen și 9N3.

Grupările funcționale $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ nu au efecte benefice asupra capacității complexante a nici unuia dintre cei trei liganzi considerați. Valorile $[\log_{10}K_{ML}$ (părinte) - $\log_{10}K_{ML}(L^i)]$, atât pentru Cu^{2+}, cât și pentru Ni^{2+} semnalează o destabilizare puternică datorită repulsiilor electrostatice combinate ale tuturor grupărilor funcționale (tabelul 3). L^1 și L^2 prezintă câmpuri electrostatice repulsive (pozitive) foarte asemănătoare. De aceea scăderea stabilității complecșilor este comparabilă. L^3 are o grupare luminescentă mai puțin. Având o sarcină totală 6+ este mult mai dispus decât ceilalți doi liganzi să interacționeze cu un oaspete cu o sarcină 2+. Aceasta duce la o diferență mai redusă în stabilitate față de 9N3. Într-o primă aproximație, comparația cu compusul părinte furnizează informații despre mărimea repulsiilor electrostatice induse de grupările funcționale pozitive.

Așa cum este prezentat în figura 5, complexarea Cu^{2+} cu L^1-L^3 în soluții apoase atinge un maxim de stabilitate în cazul ligandului L^2. Având o rază ionică de numai 0,57 Å, Cu^{2+} ar trebui să formeze un complex mai stabil cu L^1 decât cu L^2, dacă regula de selectivitate propusă de Hancock [19] pentru azamacrocicluri rămâne valabilă. Înainte de a trage concluziile finale trebuie considerate toate efectele introduse de grupările funcționale. Pe lângă câmpul electrostatic repulsiv, brațele laterale introduc grade

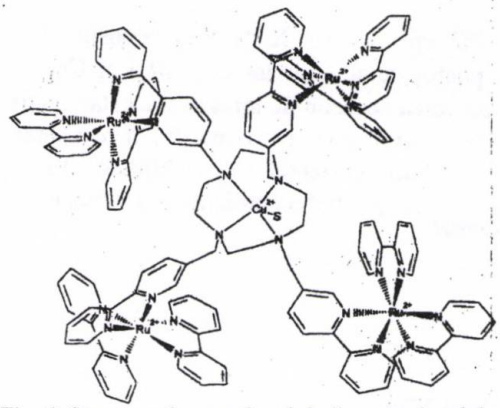


Fig. 6. Structura de energie minimă a complexului $[Cu(L^{2})S]^{10+}$ (S=H_2O), determinată prin calcule de modelare moleculară mecanică și dinamică folosind Hyperchem versiunea IV

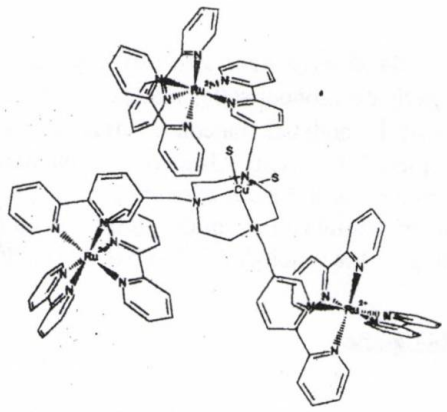


Fig. 7. Structura de energie minimă a complexului $[Cu(L^{3}S_2)^{8+}$(S=H_2O), determinată prin calcule de modelare moleculară mecanică și dinamică folosind Hyperchem versiunea IV

Tabelul 3

EFECTUL GRUPĂRILOR LUMINESCENTE ASUPRA CAPACITĂȚII COMPLEXANTE A LIGANZILOR L^1-L^3 FAȚĂ DE IONII METALELOR TRANZIȚIONALE, Cu^{2+} ȘI Ni^{2+}

Valori comparate	Cu^{2+}	Ni^{2+}
$\log_{10}K_{ML}$(*cyclam*) – $\log_{10}K_{ML}(L^1)$	21,8	17,9
$\log_{10}K_{ML}$(*cyclen*) – $\log_{10}K_{ML}(L^2)$	17,4	11,9
$\log_{10}K_{ML}$(9N3) – $\log_{10}K_{ML}(L^3)$	9,0	8,3

variabile de rigidizare și de împiedicare sterică. Cu cât este mai mic inelul macrociclic, cu atât este mai importantă energia totală de deformare a ligandului liber. Este de așteptat ca în prezența Cu^{2+} toți cei trei liganzi să sufere modificări conformaționale pentru a forma complecși de stabilități rezonabile. Modelarea mecanică și dinamică indică faptul că în complexul $[CuL^1]^{10+}$ metalul are o geometrie de coordinare octaedrică și este situat în planul delimitat de cei patru atomi de azot ai cavității macrociclice. Chiralitatea acestor atomi de azot se modifică de la RRSS (ligandul liber) [16] la RRRR [complexul cu Cu(II)].

Studiile de modelare moleculară asupra macrociclului L^2 au demonstrat existența a două configurații favorizate energetic, de energie comparabilă (394,2 și 432,6 kJ mol^{-1}) [20]. Calculele prezente de modelare moleculară indică faptul că ambii izomeri conduc spre același complex cu Cu(II) (527,7 kJ mol^{-1}) prezentat în figura 6. Sfera de coordinare din jurul centrului metalic este o piramidă pătrată distorsionată, cu legăturile Cu-N ceva mai lungi decât 2,1 Å. Trei dintre atomii de azot și molecula coordinată de solvent (S) formează baza piramidei, cel de-al patrulea atom de azot fiind în poziție axială. Distanța medie dintre metalul tranzițional și cationii de Ru(II) este 7,92 Å, iar separarea medie dintre brațele laterale este de 11,1 Å. Această modificare a geometriei de coordinare a Cu(II) nu este total neobișnuită. O geometrie similară a fost constatată prin studii cristalografice cu raze X asupra Cu(*cyclen*)$(NO_3)_2$ [6]. În ceea ce privește complexul $[CuL_3]^{8+}$ (fig. 7), unul dintre atomii de azot din macrociclu este ligandul axial, la baza piramidei pătrate găsindu-se ceilalți doi atomi de azot ai inelului 9N3 și două molecule de solvent.

Modificarea geometriei de coordinare la trecerea de la inelul de 14 atomi la inelul de 12 atomi este considerată răspunzătoare pentru constanta de stabilitate mai mare determinată în cazul complexului $[CuL^2]^{10+}$. În inelul de 9 atomi, energia de deformare mai ridicată este compensată de un câmp electrostatic repulsiv mai redus, iar complexul format prezintă o stabilitate comparabilă cu a macrociclului cu inel de 12 atomi.

Comportamentul este mult mai puțin nuanțat în cazul Ni^{2+}, cele trei constante de stabilitate având valori similare în limitele erorilor experimentale. Acest comportament este atribuit conservării geometriei de coordinare octaedrice a metalului în complecșii formați cu L^1 - L^3. Date cristalografice pentru complecșii Ni(II) cu cyclam, cyclen și 9N3 demonstrează o conservare a coordinării octaedrice de-a lungul seriei.

Concluzii

În absența unor structuri cristaline determinate prin difracție cu raze X datorită imposibilității creșterii de monocristale, atât pentru liganzii liberi, cât și pentru complecșii lor cu Ni(II) și Cu(II), structurile modelate matematic oferă câteva explicații pentru scăderea deosebit de importantă a stabilității complecșilor formați. Grupările funcționale semnalează foarte sensibil intrarea oaspetelui în cavitatea macrociclică, dar acest eveniment duce la o scădere drastică a valorii constantelor de stabilitate. Ori de câte ori stabilitatea complexului nu este un factor critic, liganzii L^1-L^3 pot fi deci utilizați drept senzori ai metalelor tranziționale Cu^{2+} și Ni^{2+} în soluții apoase.

Bibliografie

1. KODAMA, M. și KIMURA, E., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 1720
2. BOSNICH, B., POON, C.K. și TOBE, M.L., Inorg. Chem., **4**, 1965, p. 1102
3. LEUGGER, A.P., HERTLI, L. și KADEN, T.A., Helv. Chim. Acta, **61**, 1978, p. 2296
4. KODAMA, M. și KIMURA, E., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, p. 2269
5. KODAMA, M. și KIMURA, E., J. Chem. Soc. Commun., 1975, p. 326
6. CLAY, R., MURRAY-RUST, P. și MURRAY-RUST., J. Acta Crystallogr., Sect. **B 35**, 1979, p. 1894
7. MARTIN, L.Y., De HAYES, L. J., ZOMPA, L.J. și BUSCH, D.H., J. Am. Chem. Soc., **96**, 1974, p. 4047
8. HANCOCK, R.D. și McDOUGALL, G.J., J. Am. Chem. Soc., **102**, 1980, p. 6551
9. HANCOCK, R.D. și MARTELL, A.E., Chem. Rev., **89**, 1989, p. 1875
10. MARTELL, A.E., HANCOCK, R.D. și MOTEKAITIS, R.J., Coord. Chem. Rev., **133**, 1994, p. 39
11. HANCOCK, R.D., Crown Compounds. Towards Future Applications, Ed. S.R. Cooper, VCH, New-York, 1992, cap. 10
12. CHAUDHURI, P. și WIEGHARDT, K., Progr. Inorg. Chem., **35**, 1987, p. 329
13. *** Crown Compounds. Towards Future Applications, Ed. Cooper S.R., VCH, New-York, 1992
14. *** Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry, Ed. Scheneider H.J. și Dürr H., VCH, Weinheim, New-York, Basel, Cambridge, 1991
15. SHELDON, P., ERRINGTON, W., MOORE, P., RAWLE, S. și SMITH, S., J. Chem. Soc., Chem Commun., 1994, p. 2489
16. JOSCEANU, ANA MARIA, MOORE, P., RAWLE, S.C., SMITH, S.M. și SHELDON, PHILIPPA, Inorg. Chim. Acta, **240**, 1995, p. 159
17. ALCOCK, N.W., CLARKE, A.J., ERRINGTON, W., JOSCEANU, ANA MARIA, MOORE, P., RAWLE, S.C., SHELDON, P., SMITH, S.M. și TURONEK, M.L., Supramolecular Chem., **6**, 1996, p. 281
18. SHELDON, P., teză de doctorat, Universitatea Warwick, 1994
19. HANCOCK, R.D., Acc. Chem. Res., **23**, 1990, p. 253
20. JOSCEANU, ANA MARIA, teză de doctorat, Universitatea Warwick, 1996
21. THOM, V.J. și HANCOCK, R.D., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1987, p. 1877
22. KODAMA, M. și KIMURA, E., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, p. 116

Intrat în redacție: 13. XI. 1997

DUMITRA LUCAN
MANUELA FULGER
IOANA PÎRVAN
GHORGHIȚA JINESCU

Coroziunea îmbinării tub-placă tubulară din generatorul de abur în prezența depunerilor

C.Z.: 620.193.28:620.193.472 / .479

Corrosion is the major problem affecting the reliability of the steam generator. Many corrosion problems can be attributed to local concentration effects of aggresive solutes and/or impurities in restricted regions, such as tube-tubesheet crevices. The concentration effect in these restricted areas is of great importance and present interest in the design and operation of steam generators.

In this study there are presented the results of corrosion testing performed in the secondary circuit specific conditions of Nuclear Power Plant operation (temperature 260°C, pressure 5.1 MPa) on crevice simulated devices manufactured from carbon steel (SA 508 class 2) and Incolloy-800. The following testing environments were utilized: NaCl solution 2.5 g/L (pH=10.5); NaCl solution 5.0 g/L (pH=10.5); NaCl solution 7.5 g/L (pH = 10.5); Na_2SO_4 solution 1.0 g/L + NaCl solution 7.5 g/L (pH=10.5).

The examination of corrosion behaviour of these materials has been done by metallography. The results are presented as micrographyes wich distinguis the ocurrence of pitting corrosion first on the tubesheet material and eventually in the presence of very aggressive environment on the tubes material.

The purpose of this paper is to developed a good understanding of corrosion behaviour of SA 508 and Iy-800 in the presence of deposits.

Coroziunea în generatoarele de abur este determinată de acumularea unor substanțe care sunt însele corozive sau, care, prin concentrare generează un mediu agresiv. Substanțele agresive pot pătrunde în generator pe mai multe căi. Una dintre aceste căi ar fi apa de alimentare care conține diferite cantități de apă de răcire de la condensator, în cazul în care nu se face tratarea corespunzătoare a condensului sau această operație este total absentă. O altă cale de introducere a impuritățile în generator este prin apa de adaos care se obține în condiții de operare improprii. Ultima cale de introducere a impurităților o constituie utilizarea tratamentului cu fosfați (acolo unde este cazul).

Generatoarele de abur [1], prin natura lor, constituie mijloace de concentrare a substanțelor nevolatile dizolvate. Astfel, introducerea continuă a impurităților odată cu apa de alimentare are drept consecință acumularea acestora în generator. Dacă o parte din apă este purificată continuu atunci concentrarea substanțelor dizolvate în generator va fi limitată [2].

Coroziunea oțelurilor în apă la temperatură ridicată și în abur depinde foarte mult de calitatea apei de alimentare, calitatea apei de adaos și prezența infiltrațiilor apei de răcire de la condensator. Astfel, infiltrațiile de apă netratată folosită la răcirea condensatoarelor pot avea efecte dezastruoase, aflate în strânsă legătură cu calitatea apei utilizată la răcire. De aceea prezența impurităților în cantități relativ mici poate produce o concentrare mare a sărurilor în condens. În aceste condiții, instalațiile pentru tratarea

Ing. DUMITRA LUCAN, ing. MANUELA FULGER, dr. ing. IOANA PÎRVAN, Institutul de Cercetări Nucleare Pitești; prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

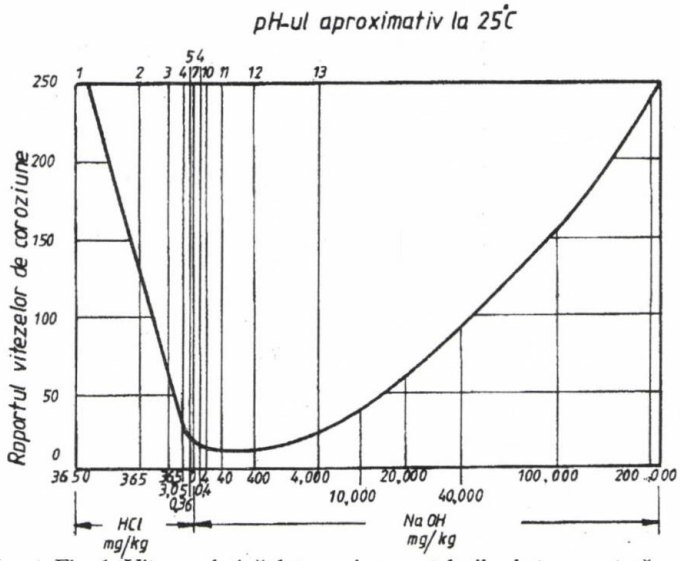


Fig. 1. Viteza relativă de coroziune a oțelurilor la temperatură înaltă în mediu acid și bazic [4]

condensului își diminuează eficiența ajungând chiar în situația de a introduce impurități agresive direct în apa de alimentare a generatorului.

În scopul diminuării cantității de substanțe agresive introduse în generator s-a adoptat tratamentul cu amine volatile (AVT). Hidrazina utilizată la menținerea oxigenului în limitele de concentrație admise contribuie la diminuarea atacului coroziv asupra oțelului carbon. Morfolina și ciclohexilamina mențin alcalinitatea apei din generatorul de abur, asigurând în acest fel viteze de coroziune reduse [3]. În figura 1 este prezentată evoluția vitezei de coroziune a oțelurilor carbon, la temperatură înaltă, în funcție de pH [4]. Se observă că valorile vitezei de coroziune se mențin scăzute în domeniul alcalin al pH-ului.

În condiții alcaline în apă, la temperatură înaltă, oțelul carbon formează un film protector de magnetită alcătuit din două straturi ("duplex"). Acesta este un film clasic de coroziune "Potter-Mann".

În lucrarea [5] sunt prezentate aspecte teoretice și rezultate experimentale privind comportarea la coroziune a oțelurilor carbon SA 508 cl.2 (materialul plăcii tubulare) și Incoloy-800 (materialul tubului) în diferite condiții de mediu.

Concentrarea speciilor agresive în crevasele create în generatorul de abur poate avea efecte dezastruoase. De exemplu, sărurile dizolvate în apa de alimentare în generator, a căror prezență este datorată scurgerilor de apă de răcire de la condensator - apa brută din Dunăre - crează un mediu bazic care conduce la coroziunea oțelului carbon. Filmul de magnetită, în condițiile amintite mai sus devine neprotector și permite accesul soluției la suprafața metalică. Creșterea grosimii stratului din magnetită și alți produși de coroziune formați sau depuși în crevasa tub-placă tubulară precum și imposibilitatea îndepărtării acestora din crevasă determină apariția unor deformări ale tubului în zona îmbinării.

Mărimea concentrării depinde de fluxul termic și de grosimea depunerii. Există o adâncime critică a depunerii [6] și atunci când valoarea acesteia este depășită, eficiența concentrării se diminuează. Concentrarea impurităților depinde de porozitatea depunerilor. La o analiză atentă a distribuției substanțelor dizolvate în depuneri se observă că în cazul depunerilor cu porozitate mare, fierberea are loc aproape de suprafața tuburilor în timp ce la depunerile cu porozitate scăzută predomină fierberea în masa depunerii. În toate cazurile însă, întrega adâncime a depunerilor joacă un rol important în acumularea impurităților. Atunci când are loc transferul termic substanțele dizolvate (impuritățile) pătrund în depunere și sunt transportate în profunzimea acesteia.

Atunci când transferul termic încetează substanțele dizolvate au tendința să revină, prin difuzie, către apa conținută în partea circuitului secundar al generatorului de abur. Acest proces de difuzie este însă mult mai lent decât procesul de concentrare.

Apa de alimentare care intră în generatorul de abur în condiții normale de operare este extrem de pură, impuritățile conținute în aceasta fiind de ordinul microgramelor pe litru.

Când apa este transformată în abur impuritățile nevolatile rămân în generator și se concentrează în apa rămasă în aceasta. Astfel, concentrațiile apei de la alimentare și a celei aflate în generatorul de abur

încep să aibă valori complet diferite. Cu toate acestea concentrația impurităților agresive este suficient de scăzută pentru a nu avea un efect coroziv semnificativ asupra materialelor din generatorul de abur.

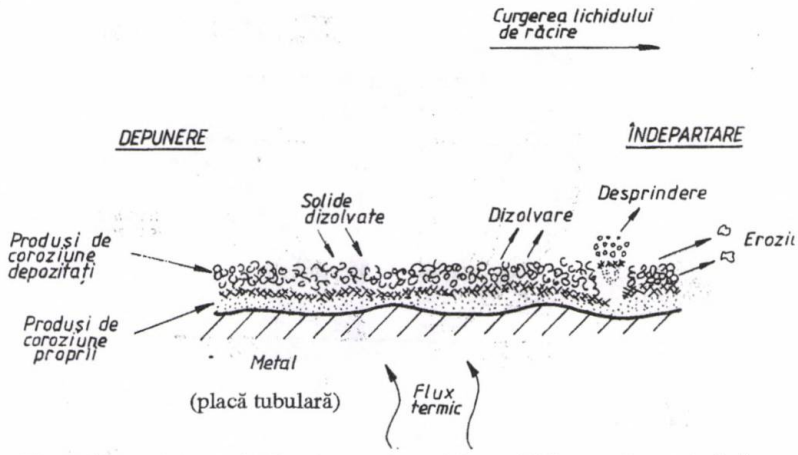


Fig. 2. Depunerea produșilor de coroziune și impurităților pe placa tubulară

Excepție de la acest lucru fac infiltrările masive de apă de răcire sau adăugarea de apă netratată corespunzător. În acest caz mediul (apa din generator) devine agresiv în toată masa lui, dar acest lucru se întâmplă extrem de rar. Cele enumerate anterior sunt valabile pentru întregul volum al generatorului. Excepție fac zonele cu curgere restrictivă din vecinătatea suprafețelor de transfer termic; fierberea favorizează creșterea locală a concentrației impurităților rezultând astfel un mediu agresiv pentru aproape toate materialele generatorului de abur.

Pe placa tubulară a generatorului de abur, în condițiile termohidraulice existente, se formează și se depun particule. Stratul de nămol format prin depunerea acestor particule are o înălțime cuprinsă între 12 și 50 cm [6], apropiindu-se de valoarea maximă în zona de mijloc a fasciculului care compune "piciorul cald" al tubulaturii generatorului de abur. În figura 2 [3] este prezentat schematic procesul de depunere a produșilor de coroziune și impurităților pe placa tubulară.

Pentru generatoarele la care se aplică tratamentul apei de răcire cu amine volatile (AVT) aceste depuneri sunt dure. Ele au în compunere în principal magnetita și conțin de asemenea sulfați, cloruri, silicați de calciu și magneziu. Au o porozitate scăzută, cuprinsă între 20 și 35%, au structură stratificată. Compoziția și structura probelor conduc la ideea unor precipitări și recristalizări a elementelor componente datorate gradienților de temperatură și concentrație care se creează în depunerile poroase.

În regim staționar factorul de concentrare se definește ca raportul dintre concentrația unei substanțe în crevasă și concentrația aceleiași substanțe în apa din generator.

Pe lângă acumularea substanțelor nevolatile alimentate în generator prin introducerea continuă a acestora odată cu apa de alimentare, mai există un proces de concentrare în volum care este mai intens în zonele cu curgere restrictivă. Exemple de astfel de zone pot constitui crevasele tub-placă tubulară, crevasele tub-suporți intermediari, porțiunile plăcii tubulare acoperite cu nămol (în special zona centrală datorită particularităților constructive ale generatorului de abur) și depunerile poroase de pe placa tubulară.

O importanță deosebită prezintă concentrarea substanțelor nevolatile dizolvate în interiorul depunerilor poroase. În literatura de specialitate se subliniază că procesul de concentrare în aceste depuneri este influențat în principal de procesul de fierbere care are loc în stratul poros (fig. 3) [7].

Concentrarea speciilor dizolvate în apă poate conduce la modificarea compoziției soluției în măsura în care procesele de hidroliză, ionizare sau solubilizare în soluție contribuie la formarea diferitelor specii ionice și precipitate. Schimbarea compoziției soluției poate să genereze un mediu deosebit de agresiv care să determine apariția coroziunii în generatorul de abur.

Compoziția și pH-ul soluțiilor generate prin evaporare în interiorul depunerilor poroase sau în crevase pot fi foarte diferite de compoziția, respectiv pH-ul apei din întreg volumul circuitului secundar al generatorului. de abur.

Estimarea compozițiilor soluțiilor de electrolit generate local care pot contribui la prognozarea distrugerilor de natură corozivă are în vedere reacțiile de hidroliză, de precipitate, reacțiile de schimb și coroziunea propriu-zisă. Pentru o estimare cât mai precisă trebuie cunoscută aria suprafeței metalului supusă acțiunii soluției concentrate. Dacă această arie este mai mică în comparație cu cea expusă în soluția din întregul generator, potențialul metalului nu va fi același ca în cazul când metalul ar fi complet imersat în soluția concentrată. Deci, testele de coroziune efectuate prin autoclavizare în soluții concentrate nu sunt atât de sugestive ca atunci când această soluție ar rezulta în cantități mici în urma concentrării prin fierbere.

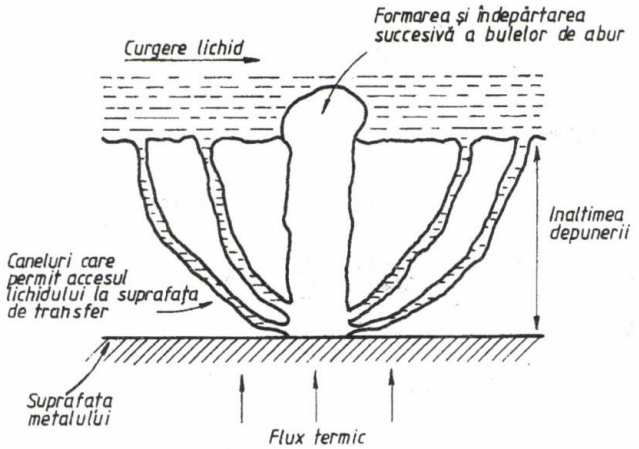


Fig. 3. Reprezentarea schematică a procesului de concentrare în depunerile poroase [7]

Ținând seama de toți factorii amintiți anterior care au o contribuție esențială în concentrarea speciilor dizolvate în crevasă și depunerea impurităților și produșilor de coroziune, urmărind relațiile de calcul al concentrării și compozițiile apei de răcire din alte generatoare, se poate estima că și în cazul generatorului de abur CANDU-CNE-Cernavodă este posibilă atingerea unor factori de concentrare de ordinul 10^5-10^6.

Aceste valori sunt raportate în literatura de specialitate [10] și, de asemenea, este prezentată schimbarea valorii pH-ului către valori bazice.

Concentrarea substanțelor dizolvate în apa din generator în depunerile existente pe diferite componente ale generatorului de abur are loc cu o viteză proporțională cu fluxul termic. Viteza de concentrare este dependentă de caracteristicile fizice ale depunerii.

Pentru un flux termic cunoscut și o depunere ale cărei caracteristici se pot defini, viteza de concentrare este proporțională cu grosimea depunerii pentru valori ale grosimii depunerii aflate sub valoare critică. Pentru depunerile a căror grosime au o valoare peste valoarea critică eficiența concentrării este mai scăzută.

Factorii de concentrare au valori care depind de porozitatea depunerii.

Depunerile joacă rolul unor "capcane" pentru substanțele dizolvate pe toată perioada cât fluxul termic este prezent. Solutul este concentrat către baza depunerii în timpul cât există flux termic. Când acest flux încetează începe migrarea prin difuzie a solutului către suprafața depunerii. Acest proces este mult mai lent decât cel de concentrare [6].

Concentrarea impurităților în regiunile cu curgere restrictivă constituie rezultatul unor interacțiuni complexe între procese termice, hidraulice și chimice. Intensitatea efectului de concentrare a diferitelor specii solubile este totuși limitată datorită unor mecanisme diferite: suprapresiunea de fierbere care limitează termodinamic concentrarea, transportul difuziv în faza lichidă care limitează cinetic concentrarea, precipitarea și transferul în faza de vapori care limitează din punct de vedere chimic concentrarea. În literatura de specialitate există propuneri de modele privind procesele de concentrare care au loc în crevasa [12-17]. Cele mai multe din aceste modele consideră crevasa ca un volum bine definit și neglijează detalierea mecanismelor prin care se realizează concentrarea impurităților în crevasă.

Deși procesul de fierbere joacă rolul principal în procesul de concentrare, totuși se consideră că și curgerea bifazică prezintă importanță. Considerând o crevasă în care sunt prezente depuneri și sunt create condiții pentru apariția fierberii, în interiorul acesteia va exista o curgere bifazică materializată într-un film lichid inelar aflat la peretele crevasei și un "coș" central constituit din vapori. Lichidul curge în crevasă prin capilarele create în structura poroasă. Datorită evaporării și unei posibile antrenări a lichidului, filmul de lichid devine din ce în ce mai subțire iar fracția de goluri crește producându-se o curgere ascendentă a lichidului. În figura 4 [9] sunt prezentate schematic etapele principale ale procesului de concentrare în crevasă.

În tabelul 1 [18] sunt prezentate compozițiile diferitelor substanțe în apa de alimentare în generatorul de abur și apei de răcire utilizată în condensator.

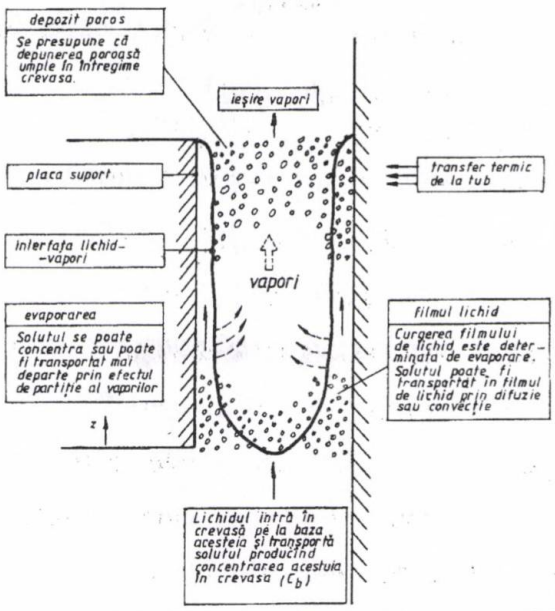


Fig. 4. Concentrarea impurităţilor în crevase create în generatorul de abur (etapele procesului) [9]

Tabelul 1

PARAMETRII CHIMICI AI APEI DIN GENERATORUL DE ABURI ŞI AI APEI BRUTE DE RĂCIRE A CONDENSATORULUI

PARAMETRUL	APA DIN GENERATORUL DE ABUR - CIRCUIT SECUNDAR	APA DE RACIRE DE LA CONDENSATOR - APA DE DUNARE
PRODUSI DE COROZIUNE		
Aer	max.50 ppb	< 100 ppb (imp)
Cupru	max. 10 ppb	-
pH	9,5 - 10	8,04
Ciclohexilamina	5 - 10 ppm	
Morfolina	15 - 25 ppm	
IMPURITATI		
Sodiu	< 20 ppb	9,43 - 18,17 ppm
Clor	< 20 ppb	21,3 - 22,3 ppm
Sulfati	< 5 ppm	31,68
Conductivitate	< 0,3 mS/ m	390 μS/ cm
Silice	< 1 ppm	0,7-1,1 ppm
Magneziu	< 5 ppb	
CONDITII DE OXIDARE		
Oxigen	< 5 ppb	
Hidrazină	20-60 ppb	
Solide în suspensie		< 25 ppb
Mangan		< 2 ppb
Duritate		3,4 -3,6meq / l

Creşterea concentraţiilor speciilor ionice datorită evaporării din generatorul de abur conduce la precipitarea compuşilor ai căror produşi de solubilitate depăşesc valoarea maximă. În acest mod se modifică raportul concentraţiilor diferitelor substanţe dizolvate în apă şi în felul acesta apa devine fie acidă, fie alcalină în funcţie de natura substanţelor care au precipitat. Compuşii care pot să precipite în concentraţii relativ scazute sunt: carbonaţii de calciu şi magneziu, hidroxizii de calciu şi magneziu, sulfatul de calciu şi hidrosulfatul de magneziu.

În interiorul crevaselor este posibil ca după ajungerea la concentraţii mari ale sărurilor cu solubilitate ridicată (NaCl, Na_2SO_4) acestea să precipite.

Reacţiile care pot să apară în condiţii normale şi anormale de funcţionare a generatorului de abur CANDU sunt prezentate în tabelul 2 [2]. Reacţiile de precipitare sunt reversibile dar în depunere, ele se consideră ireversibile deoarece produşii de reacţie sunt înglobaţi.

Tabelul 2

REACȚII CARE POT SĂ APARĂ ÎN CIRCUITUL SECUNDAR AL GENERATORULUI DE ABUR [2]

$$HCO_3^- \rightarrow OH^- + CO_2\uparrow \quad (1)$$

$$H_2O = H^+ + OH^-;\quad k_w = [H^+][OH^-] \quad (2)$$

$$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{-2};\quad K_{HSO_4^-} = [H^+][SO_4^{-2}]/[HSO_4^-] \quad (3)$$

$$CaSO_4(s) = Ca^{+2} + SO_4^{-2};\quad K_{CaSO_4} = [Ca^{+2}][SO_4^{-2}] \quad (4)$$

$$Ca(OH)_2(s) = Ca^{+2} + 2OH^-;\quad K_{Ca(OH)_2} = [Ca^{+2}][OH^-]^2 \quad (5)$$

$$Mg(OH)^+ = Mg^{+2} + OH^-;\quad K_{MgOH} = [Mg^{+2}][OH^-]/[Mg(OH)^+] \quad (6)$$

$$Mg(OH)_2(s) = Mg^{+2} + 2OH^-;\quad K_{Mg(OH)_2} = [Mg^{+2}][OH^-]^2 \quad (7)$$

$$MgSO_4(s) = Mg^{+2} + SO_4^{-2};\quad K_{MgSO_4} = [Mg^{+2}][SO_4^{-2}] \quad (8)$$

$$Na_2SO_4(s) = 2Na^+ + SO_4^{-2};\quad K_{Na_2SO_4} = [Na^+]^2[SO_4^{-2}] \quad (9)$$

$$NaCl(s) = Na^+ + Cl^-;\quad K_{NaCl} = [Na^+][Cl^-] \quad (10)$$

$$CaCl_2(s) = Ca^{+2} + 2Cl^-;\quad K_{CaCl_2} = [Ca^{+2}][Cl^-]^2 \quad (11)$$

$$MgCl_2(s) = Mg^{+2} + 2Cl^-;\quad K_{MgCl_2} = [Mg^{+2}][Cl^-]^2 \quad (12)$$

S-au considerat reacții simple și este posibil să nu fi fost cuprinse în acest tabel toate speciile care precipită în generatorul de abur. Datorită lipsei de date termodinamice din literatura de specialitate, nu s-au considerat sărurile duble. S-a presupus că ionul bicarbonat disociază complet, rezultând bioxidul de carbon care părăsește generatorul fiind evacuat odată cu aburul. Având în vedere aceste simplificări (restricții) putem spune că am stabilit aproximativ condițiile referitoare la chimia apei din generatorul de abur. În plus aceste reacții iau în considerație sărurile care pătrund în generator odată cu inflitrarea apei brute de răcire a condensatorului (netratată) sau cu apa tratată necorespunzător.

Dacă speciile ionice provenite din infiltrațiile apei de răcire a condensatorului se vor concentra până la valoarea maxim posibilă în crevasele din generator, atunci vitezele de coroziune vor atinge valori mari.

Astfel de tipuri de atac coroziv (pitting, coroziune intergranulară sau coroziune fisurantă sub sarcină) sunt semnalate în literatura de specialitate că apar cu frecvență mare în crevasele create în generator. Apariția acestor tipuri de coroziune este caracteristică pentru oțelul carbon dar în condiții deosebit de agresive și pentru materialul tuburilor, Incoloy-800. Factorii care influențează rezistența la coroziune în crevasă a oțelurilor sunt prezentați în tabelul 3 [8].

Apa de râu care se poate inflitra în circuitul secundar al generatorului determină apariția unor soluții alcaline care atacă atât oțelul carbon SA 508 cât și Incoloy-800. În condițiile unor depuneri substanțiale poate să apară fenomenul "denting" a cărei intensitate este mai mare în zona crevaselor de pe "piciorul fierbinte" al generatorului.

Rezultatele prezentate în literatura de specialitate [2,3] evidențiază o concentrare mai intensă a substanțelor agresive la temperaturi mai mari, fapt care conduce la ideea unei viteze de coroziune mai mare pe "piciorul fierbinte", ceea de confirmă intensitatea atacului coroziv în crevasele situate în această zonă.

Partea experimentală

Având în vedere compoziția apei de răcire folosită la condensator - apa brută din Dunăre - și posibilitatea concentrării impurităților conținute în aceasta, luate separat sau în matricea complexă în care se află în apă de răcire, s-a alcătui un plan al experimentelor care a cuprins majoritatea combinațiilor posibile ale parametrilor chimici ai apei.

Considerând parametrii chimici ai apei din generatorul de abur, ai apei de răcire a condensatorului precum și valorile factorilor de concentrare a impurităților și compoziția depunerilor întâlnite în literatura de specialitate, s-au utilizat următoarele medii de testare:

- apă demineralizată pH=9,5 (apa de răcire de la condensator);
- apă din Dunăre pH=9,5;
- soluția 1:2,5 g/L NaCl, pH=10,5;

Tabelul 3

FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ REZISTENȚA LA COROZIUNE ÎN CREVASĂ A OȚELURILOR [8]

GEOMETRICI
Tipul crevasei
- metal pe metal;
- nemetal (depunere) pe metal;
- Deschiderea crevasei;
- Adâncimea crevasei;
- Raportul dintre aria suprafetei exterioare si cea a suprafetei interioare
MEDIUL
- Solutia continuta in intreg echipamentul:
- continutul de oxigen;
- pH -ul;
- continutul de cloruri;
- temperatura;
- prezenta agitatiei (amestecarii) mediului;
- Transferal de masa (migrarea);
- Difuzia si convectia:
- Solutia din crevasa (reactii de hidroliza);
- Influente biologice;
REACTII ELECTROCHIMICE
- Dizolvarea metalului;
- Reducerea O_2;
_ Degajarea H_2;
CONSIDERATII METALURGICE
- Compozitia aliajelor:
- Elementele constituente majoritare;
- Elementele constituente minoritare;
- Impuritatile;
- Caracteristicile filmului pasiv

- soluția 2:5,0 g/L NaCl, pH=10,5;
- soluția 3: 7,5 g/L NaCl, pH=10,5;
- soluția 4: 7,5 g/L NaCl+1,0 g/L Na_2SO_4, pH=10,5;
- soluția 3+depuneri simultane împachetate în dispozitivul tip crevasă;
- soluția 4+depuneri simultane împachetate în dispozitivele de simulare a crevasei.

Testele de coroziune s-au efectuat la temepratura de 260°C și presiunea 5,1 MPa.

Compoziția depunerii a fost următoarea: Fe_3O_4 (60%), $CaSO_4$ (10%), $FeSO_4$ (10%), Na_2SO_4 (10%), Fe_2O_3 (10%).

Rezultate și discuții

1. Probele din Incoloy-800 autoclavizate la 260°C și 5,1 MPa în diferite condiții de mediu

Rezultatele experimentale cele mai semnificative și care acoperă aproape în întregime domeniul de variație a parametrilor chimici ai apei sunt prezentate în această lucrare.

Soluțiile utilizate la testare au avut pH-ul 10,5, reglarea acestuia făcându-se cu morfolina și ciclohexilamina. Înainte de testarea propriu-zisă s-a făcut preoxidarea probelor în apa demineralizată cu pH-ul = 9,5 timp de 30 zile.

După 720 ore probele Incoloy-800 supuse tratamentului de preoxidare au un aspect cenușiu închis spre brun pentru cele expuse în apă și cenușiu ceva mai deschis cu nuanțe albăstrui pentru cele expuse în abur. Oxizii sunt relativ uniformi, continui, aderenți și foarte subțiri.

În urma expunerii probelor de Incoloy-800 (Iy-800) în soluția (1) conținând 2,5 g/L NaCl, pH=10,5 (AVT) timp de 480 ore nu s-au observat modificări ale suprafețelor acestora. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că timpul de inițiere a coroziunii ar putea fi mai lung sau că imersarea probei în întregime în soluția concentrată nu are același efect ca în cazul generării locale a unei soluții agresive. La expunerea probelor Iy-800 în soluția (3) conținând 7,5 g/L NaCl timp de 480 ore se observă apariția atacului pitting. Atacul pitting este mai pronunțat pe probele de Iy-800 expuse același timp în soluția (4) conținând 7,5 g/L NaCl și 1,0 g/L Na_2SO_4 datorită efectului conjugat al celor două impurități. Se observă din cele prezentate până acum ca intensitatea atacului coroziv crește odată cu creșterea agresivității soluției (conținutul de NaCl).

S-a observat că un atac semnificativ a existat în cazul soluțiilor (3, 4). Întrucât obiectivul prezentei lucrări constă în stabilirea influenței depunerilor asupra coroziunii în crevasa am recurs la simularea unor depuneri și împachetarea acestora în dispozitivele tip crevasă. Pentru un timp de expunere egal cu 480 ore în soluția conținând 5,0 g/L NaCl dar în prezența depunerilor atacul coroziv pe suprafața probelor din Iy-800 este mult mai intens. Acest lucru se explică prin rolul de concentrator pe care îl joacă depunerile

existente pe suprafața probelor testate.

Depunerile împachetate au fost prezente în crevasă pe perioada testării dar la dezasamblarea dispozitivelor în vederea examinării aceste depuneri au aderat la suprafețele din oțel carbon SA 508. Existența lor în timpul testării în dispozitivele tip crevasă ne-au îndreptățit să considerăm că și probele de Iy-800 au fost testate în prezența depunerilor.

2. Probele din SA 508 cl. 2 autoclavizate la 260°C și 5,1 MPa în diferite condiții de mediu

Asemănător probelor din Iy-800 și probele din oțel SA 508 au fost preoxidate timp de 30 zile în apa demineralizată cu pH=9,5 reglat cu morfolina și ciclohexilamina. Alături de probele preoxidate, pentru comparație au fost expuse pentru fiecare condiție de testare în parte și probe în stare de livrare din cele două materiale. Atacul pe aceste probe în toate cazurile a fost mai pronunțat dar rezultatele testelor efectuate pe probe napasivate nu fac obiectul acestei lucrări întrucât operarea generatorului de abur este precedată de pasivarea suprafețelor interioare a acestui echipament.

După 720 h probele de oțel SA 508 prezintă un aspect cenușiu închis spre negru în general mat și relativ uniform. Probele testate în abur prezintă un aspect cenușiu mai deschis, relativ uniform și ceva mai lucios, comparativ cu cele testate în apă. Valorile grosimii straturilor de oxizi formați sunt mai mari la probele testate în apă față de cele testate în vapori. Ca aspect oxizii formați sunt uniformi, continui și aderenți. În continuare am considerat util să prezentăm numai rezultatele obținute pe probele testate în faza lichidă întrucât nu s-au observat diferențe semnificative între probele expuse în faze diferite (apă sau vapori).

Pe suprafața probelor de SA 508 testate timp de 480 ore în soluția (1) conținând 2,5 g/L NaCl, cu pH=10,5 (AVT) se observă o modificare a stării inițiale a suprafeței dar nu se poate spune cu fermitate că ar exista o inițiere a atacului coroziv pe suprafața acestor probe.

La un timp de expunere egal cu 480 ore, dar în soluția (2) conținând 5,0 g/L NaCl se observă apariția pitturilor pe suprafața probelor de SA 508.

Analizând metalografic aspectul suprafeței probelor SA 508 expuse timp de 480 ore în soluția (3) conținând 7,5 g/L NaCl se observă apariția coroziunii pitting și chiar a unor posibile fisuri.

În soluția (4) conținând 7,5 g/L NaCl și 1,0 g/L Na_2SO4 coroziunea probelor din SA 508 se intensifică; apar pitturi, fisuri și este posibilă chiar apariția unei coroziuni intergranulare.

În prezența depunerilor pe suprafața probelor din SA 508 expuse în soluția (3) se constată apariția unei puternice coroziuni localizate.

În soluția (4) probele din SA 508 cu depuneri prezintă suprafețe puternic corodate.

În cazul oțelului carbon SA 508 se observă intensificarea coroziunii în cazul prezentei depunerilor la expunerea în același tip de soluție.

Începând cu o valoare a concentrației egală cu 5,0 g/L NaCl intensitatea coroziunii crește ajungând la valoare maximă pentru o concetrație egală cu 7,0 g/L NaCl [5]. Prin adăugarea a 1,0 g/L Na_2SO_4 la soluția (3) atacul coroziv este mai intens observând în acest caz pe suprafața probelor o pittuire puternică.

Prezenta depunerilor în dispozitivele de simulare a crevasei favorizează intensificarea atacului coroziv. Aceste depuneri joacă un rol determinant asupra concentrării soluțiilor în masa lor în imediata vecinătate a suprafeței metalice. În acest caz suprafața metalică se va afla în contact cu o soluție având o concentrație mai mare decât cea din întregul volum al echipamentului și rezultatul va fi, așa cum s-a arătat pe parcursul acestei lucrări, apariția coroziunii localizate.

În majoritatea cazurilor atât pentru Iy-800 cât și pentru otelul carbon SA 508 coroziunea este de tip pitting. Au fost însă, și situații în care au aparut fisuri și coroziune intergranulară.

Pentru cei interesați autorii pun la dispoziție micrografii ale probelor testate în acest program experimental.

Concluzii

1. Principala sursă de impurități care pot pătrunde în generatorul de abur o constituie infiltrarea apei de răcire de la condensator (apă brută din Dunăre) precum și apa de adaos tratată necorespunzător.

2. Factorii mari de concentrare (10^5-10^6) a substanțelor dizolvate care se pot atinge în crevasă pot genera dintr-un mediu în aparență neagresiv, medii deosebit de agresive.

3. Valorile factorilor de concentrare a impurităților depind de porozitatea depunerii, de înălțimea acesteia și de valoarea fluxului termic.

4. Probele din Incoloy-800 și SA 508 necuplate sau cuplate în dispozitive tip crevasă au fost testate la coroziune prin autoclavizare la temperatura de 260°C și presiunea 5,1 MPa în diverse condiții de mediu.

5. Concentrațiile soluțiilor utilizate la testarea la coroziune s-au stabilit având în vedere valorile concentrațiilor substantelor dizolvate în apa de răcire a condensatorului și valorile factorilor de concentrare.

6. Atacul localizat pe probele de Incoloy-800 apare după 480 ore la expunerea în soluții începând cu concentrația de 7,5 g/L NaCl; s-a constatat că intensitatea atacului crește odată cu creșterea concentrației de NaCl, cu prezența Na_2SO_4 și cu prezența depunerilor simulate în dispozitivele tip crevasă.

7. Pentru probele din otel carbon SA 508 cl. 2 atacul localizat se manifestă începând de la concentrații de 5,0 g/L NaCl. Intensitatea coroziunii crește odată cu creșterea concentrației de NaCl, cu adăugarea de Na_2SO_4 în soluțiile de testare și ajunge să fie deosebit de ridicată în prezența depunerilor.

8. În crevasele create în generatorul de abur, la îmbinarea tub-palcă tubulară, depunerile care se formează contribuie la intensificarea coroziunii datorită concentrării substanțelor agresive în masa depunerilor și transportul acestor substanțe (datorită fierberii) la suprafața metalică.

Bibliografie

1. COHEN, P., Chemical Thermal Hydraulics of Steam Generating Systems, Nuclear, Technology, **55**, 1981, p. 105
2. BALAKRISHNAN, P.V., Effect of Condenser Water In-leakage on Steam Generator Waters Chemistry, AECL-5849, Chalk River Nuclear Laboratories, Ontario, Canada, 1978
3. LISTER, D.H., Corrosion Products in Power Generating Systems, AECL-6877, Chalk, River Nuclear Laboratories, Ontario, Canada, 1980
4. UHLIG, H.H., Corrosion Handbook, John Wiley and sons, Inc., 1984
5. LUCAN, D., Metode de simulare a coroziunii în crevasă tub- placă tubulară din generatorul de abur, R.I. nr. 4721 / 1995, ICN, Pitești
6. GONZALES, F., SPEKKENS, P., Concentration Processes under Tubesheet Sludge Piles in Nuclear Steam Generators, Nuclear Journal of Canada, 1987, p. 129
7. WEEKS, J.R., Corrosion of Steam Generator Tubing in Operating Pressurized Water Reactors, The Electrochemical Society Inc, 1978
8. *** Corrosion in the Petrochemical Industry, Londra, 1995
9. CHIN, PAN, On the Concentration Limits in Steam Generator Tub-Support-Plate Crevies, Nuclear Engineering and Design **127**, 1991, p. 69
10. PATHANIA, R.S. și Mc VEY, E.G., The Effect of Cooling Water Leakage on Corrosion of Steam Generator Materials, Material Performance, **19**, 1980, p. 34
11. GONZALES, F., RAYCHEBA, J.M.T. și SPEKKENS, P., Second International Symposium on Environmetal Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, septembrie 9-12, 1985 Monterey, California
12. BAUM, A., The Mechanics of Concentration Processes in Recirculating Nuclear Steam Generators Water Chemistry and Corrosion in Steam - Water Loops in Nuclear Power Stations, Seillac, Franța, martie 17-21, 1981
13. CHARLESWORTH, D.H., The Deposition of Corrosion Products in Boiling Water Systems. Chem. Eng. Progr. Symp., **66**, nr. 104, 1970, p. 21
14. GONZALES, F., KING, P.J., Corrosion Performance of Alloy 800 Tubing Under CANDU Steam generator Conditions, Ontario Hydro Research Division, Toronto, Canada, M 8 Z 5S4
15. ASHMORE, C.B., HURDUS, M.H., MEAD, A.P., SILVER, P.J.B., TOMLINSON, L. și FINNIGAN, D>J., Concentrating Effects of Simulated Defects under Boiling Conditions in High Temperature Water, Corrosion Science, 1987
16. MAIK, A.S., DHIR, V.K., Forced Evaporative Cooling of a Volumetrically Heated Porous Layer, Int. J. Heat Mass Transfer, **25**, nr. 4, 1982, p. 541
17. SHIN, S.W., NO, N.C., Effect of Heat on the Concentration Factor in Crevices of Nuclear Steam Generator, Nucl. Technology, **73**, 1986, p. 378
18. MICU, Fl.I., CERLINCA, L., ENGI, E.A., Chemical control Program Assessment for Steam Generators at CANDU Type Cernavodă Nuclear Power Plant - Unit = 1, Cernavodă Nuclear Plant Report

Intrat în redacție: 18. 03. 1998

PAUL VASILESCU
NICOLETA UDREA

Un procedeu de extracție pentru obținerea uleiului de in

C.Z.: 665.1.035

The paper deals with the description of an experimetal study regarding a solid-liquid extraction process from flax seeds.
The researches were concentrated on the influnce of the main operation parameters upon the yield of the product (flax oils), mainly: temperature, rotation, ratio solvent / solid and extraction time.
In order to select the optimum solvent, the recovery stage of the process was carefully observed.
The experimental results allowed to determine the optimum operation conditions and flow sheet structure.
The respective data were used to determine the computation criteria relations required for the extractor design.

Tehnologiile de fabricare a uleiurilor vegetale utilizând materii prime (plante oleaginoase) cu un conținut relativ mare de materii grase (40-50%) cuprinde două faze principale de prelucrare:

- presarea, operație mecanică ce reduce conținutul de substanțe grase la circa 20-25%;
- extracția, operație de difuzie (transfer de masă) ce reduce conținutul de substanțe grase la circa 2-5%.

Operația mecanică, presarea, are dezavantajul strivirii particulelor solide (semințe) formând o turtă ce necesită operații suplimentare de pregătire pentru faza de extracție.

Operația de transfer de masă, datorită polidispersiei fazei solide și existenței conglomeratelor, reclamă o durată de operare mare și conduce la obținerea unei faze solide cu un conținut de umiditate relativ mare (de solvent), ceea ce necesită operații suplimentare de prelucrare (centrifugare, uscare) în vederea recuperării solventului. În plus, soluția solvent-ulei conține dizolvate și alte substanțe organice rezultate ca urmare a distrugerii membranei și înglobează fază solidă sub formă de flocoane și coloizi, necesitând operații hidrodinamice de separare a acestora înainte de operația de recuperare a solventului (distilare), implicit și de obținere a uleiului.

În cazul semințelor cu un conținut de substanțe grase relativ mai scăzut (20-35%), autorii propun ca tehnologia de obținere a uleiului să se facă doar prin procesul de extracție, ceea ce simplifică schema tehnologică și implicit instalația industrială.

Uleiul de in se utilizează industrial ca materie primă sau auxiliară în industria alimentară, farmaceutică și în prepararea cosmeticelor și a lacurilor.

Această lucrarea elaborată cuprinde studiul experimental privind procesul de extracție a uleiului din semințele de in, evidențiindu-se influența principalilor parameteri de operare asupra eficienței procesului de extracție.

Conf. dr. ing. PAUL VASILESCU,, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială,
dr. ing. NICOLETA UDREA, Institutul de Cercetări și Proiectari pentru Metale Rare și Radioactive

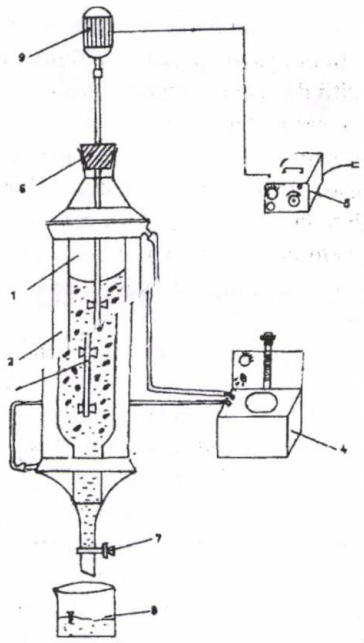


Fig. 1. Instalația experimentală: 1-extractor; 2-manta încălzire; 3-agitator; 4-termostat; 5-agituvar; 6-etansare teflon; 7-ventil; 8-vas stocare solvent; 9-motor

Instalația experimentală

Pentru studiul experimental privind procesul de extracție a uleiului de in din semințe s-a conceput o instalație experimentală prezentată în figura 1, formată dintr-un extractor cilindric din sticlă (1), prevăzut cu manta de încălzire (2) și cu agitatorul (3) cu mai multe palete dispuse pe înălțimea vasului. Menținerea solventului la o temperatură constantă s-a realizat cu termostatul (4). Turația a fost variată cu sistemul agituvar (5).

Instalația funcționează discontinuu, extractorul având un volum util (volumul de solvent) de 62 cm^3. Ca solvent s-a utilizat tetraclorura de carbon (CCl_4), având avantajul unei solubilități foarte mari a uleiului de in, temperatură de fierbere și căldură latentă de vaporizare relativ scăzute, ceea ce a determinat utilizarea distilării simple pentru operația de recuperare a solventului, implicit de obținere a uleiului de in (temperatură de fierbere ridicată).

Ca materie primă oleaginoasă s-au utilizat semințe de in, de formă ovoidă, catacterizate de următoarele dimensiuni: 4-6 mm lungime, 2-4 mm lățime și 1-1,5 mm grosime. Semințele au greutatea de 6,82 mg, densitatea de 0,833 g/cm^3 și un conținut inițial de materii grase de 20% (determinată experimental cu aparatul Sohxlet).

Instalația s-a operat cu o cantitate constantă de solvent (80g) și cu cantități diferite de solid (semințe de in), de 3, 5, 7 și 10g; turația agitatorului a fost în domeniul 50-300 rot/min și valorile temperaturilor au fost: 50, 55, 60, 65°C.

Fiecare experiment efectuat pentru o șarjă de fază solidă (semințe de in) a constat din operația de extracție cu solvent și din operația de distilare pentru separarea uleiului de in din soluția de solvent. Solventul recuperat s-a utilizat pentru o nouă șarjă.

Rezultate și discuții

Procesul de extracție solid-lichid este reprezentat - în ipoteza că interfața nu opune rezistență la transferul de masă - de două procese elementare: difuzia internă (transferul componentului solubil din masa de solid la interfață) și difuzia externă (transferul componentului solubil în masa de fluid, solvent).

Viteza cu care se desfășoară procesul de extracție este determinată de procesul elementar cu viteza cea mai mică. Prin variația parametrilor de operare se urmărește mărirea vitezei procesului de extracție, deci a vitezelor celor două procese elementare. Principalii parametrii de operare variați în cadrul cercetărilor experimentale au fost: durata de extracție (τ), temperatura de extracție (t), turația (n) și consumul specific de solvent (q_s). Unii parametrii acționează asupra vitezei procesului de difuzie internă

(durata, temperatura), iar alții asupra procesului de difuzie externă (temperatura, turația și consumul specific de solvent).

În cazul procesului de extracție a uleiului din seminte de in, viteza globală este determinată de viteza procesului de difuzie internă, studiul parametrilor ce influențează procesul de difuzie externă având rolul de a determina operarea în condiții de economicitate a procesului.

Datorită faptului că densitatea particulelor solide (semințe de in) este mai mică decât densitatea solventului (tetraclorură de carbon), pentru o contactare cât mai bună a celor două faze este necesară agitarea sistemului bifazic (suspensie). Pentru a determina influența turației agitatorului (n), asupra cantității de ulei transferate din semințe în solvent (n_A) s-au efectuat experimentări în domeniul n=50-300 rot/min. La turații mai mari de 300 rot/min s-a constatat o aglomerare semnificativă a particulelor solide, sub formă de cilindru, în apropierea agitatorului, micșorându-se în acest fel aria suprafeței de contact, de transfer de masă, având un efect similar operării fără agitare.

În figura 2 s-a prezentat variația cantității de ulei transferată (extrasă) în funcție de turația agitatorului, pentru șarje operate la temperatura de 65°C, durata de 2h și la un consum specific de solvent 16 g/g (80 g solvent / 5g semințe de in). Se constată o variație puțin semnificativă, ceea ce confirmă ipoteza că agitarea nu are un rol important asupra vitezei procesului de extracție. Pentru a nu mări consumul de energie, operația de extracție solid-lichid nu este indicat a se realiza la turații mari. Pentru experimentările ulterioare s-a utilizat turația n = 200 rot/min.

Pentru a determina influența duratei de extracție asupra cantității de ulei transferate s-a efectuat un set de 5 experimente la același consum specific de solvent, q_s=16 și la temperatură constantă t=65°C, variindu-se timpul de operare până la o valoare mai mică de 3h (durata maximă, când întreaga cantitate de ulei este extrasă din semințe, determinată cu ajutorul aparatului Sohxlet, utilizând vapori de solvent).

În figura 3 s-a reprezentat variația cantității de ulei obținută în funcție de durata de extracție, observându-se o variație neliniară crescătoare, variația fiind semnificativă în domeniul 0-2h. După o durată de 2h se extrage 81,2% din cantitatea inițială de ulei conținută de semințele de in ($n_{A,o}$=1g). Pentru a extrage întreaga cantitate de ulei din semințe sunt necesare 3,5 h. Deci pentru a obține încă 0,188 g ulei este necesară o durată de extracție practic dublă. Din acest motiv s-a fixat durata de extracție pentru experimentările ulterioare de 2 h.

Parametrul de operare cu rol determinant asupra vitezei de difuzie internă, deci și asupra vitezei procesului de extracție, este temperatura. În acest scop s-a efectuat un set de experimente, în condiții constante de temperatură, durată de extracție și turația agitatorului, pentru diverse valori ale consumului specific de solvent, variind temperatura de operare în domeniul 45-65°C.

În figura 4 s-a reprezentat variația cantității de ulei transferată în extract (solvent) cu temperatura de extracție constatâdu-se o variație practic liniară crescătoare, indiferent de consumul specific de solvent. Acest efect al temperaturii asupra procesului de extracție poate fi justificat prin următorul model: la temperatură ridicată a solventului particula solidă se încălzește, membrana seminței se dilată apărând pori sau crăpături (fisuri), stratul de ulei conținut în imediata vecinătate a membranei începe să difuzeze din interior spre interfață, unde în contact cu faza lichidă (solventul) are loc transferul de masă prin difuzie externă. Cu cât q_s este mai mare , deci concentrația în ulei la interfață este mai mică, cu atât forța motoare este mai mare și cantitatea de ulei obținută în solvent este mai mare, ipoteză confirmată de diagrama din figura 4.

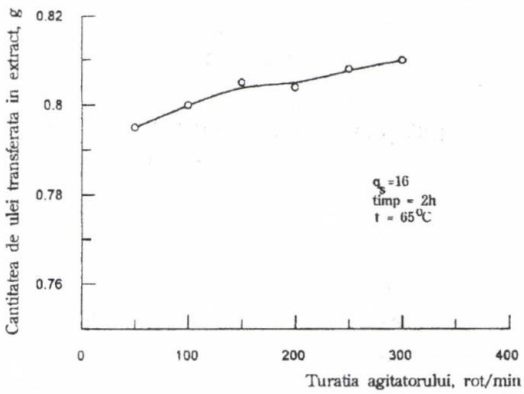


Fig. 2. Variația cantității de ulei transferată în extract funcție de turația agitatorului

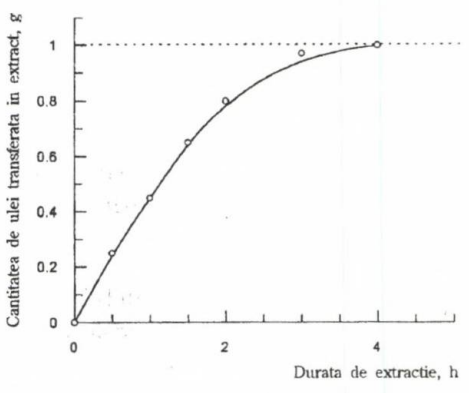


Fig. 3. Variația cantității de ulei transferată în extract funcție de durata de extracție

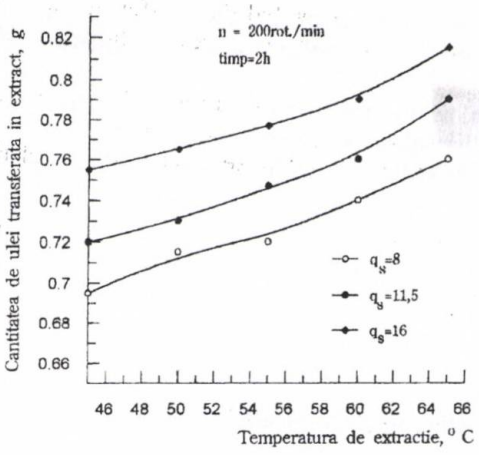


Fig. 4. Variația cantității de ulei transferată în extract funcție de temperatura de extracție

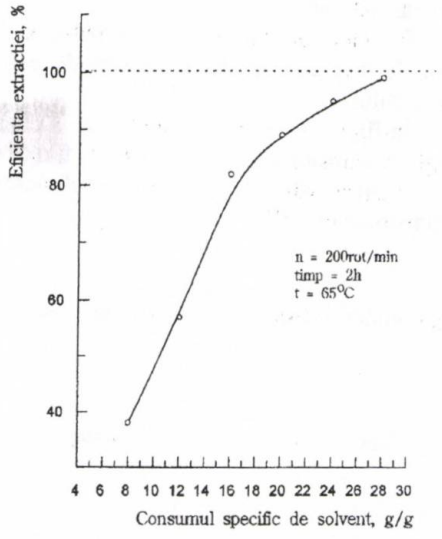


Fig. 5. Variația eficienței de extracție funcție de consumul specific de solvent

Rezultă că operația de extracție se desfășoară eficient la temperatura de 65°C (la temperaturi apropiate de temperatura de fierbere a solventului apare ca efect secundar scăderea cantității de solvent, deci micșorarea lui q_s, ca urmare a presiunii de vapori ridicate ce determină pierderea de solvent din sistem).

Pentru un sistem dat, solvent-fază solidă, având ca parametri de operare temperatura, durata de extracție și turația agitatorului care s-au stabilit prin cercetare experimentală de laborator, se poate dimensiona utilajul (extractorul), funcție de consumul specific de solvent q_s.

În figura 5 s-a reprezentat variația eficienței de extracție a uleiului din semințele de in, η, funcție de consumul specific de solvent q_s, în condiții constante de temepratură (t=65°C), durată de extracție (τ=2h) și turația agitatorului (n=200 rot/min). Se constată o variație liniară până la q_s=16, după care variația devine neliniară, atingând η=100% la o valoare q_s>27. Rezultă că eficiența extracției este cu atât mai mare cu cât consumul specific de solvent este mai mare. Dacă procesul de extracție este analizat din punct de vedere economic împreună cu operațiile de distilare și de recuperare a solventului, rezultă că cu cât q_s este mai mare cu atât consumul de energie în operația de distilare este mai mare.

Deci în determinarea valorii eficiente a consumului specific de solvent este necesar să se reprezinte variația consumului specific de căldură q_E (kcal/kg ulei), funcție de q_s, redată în figura 6.

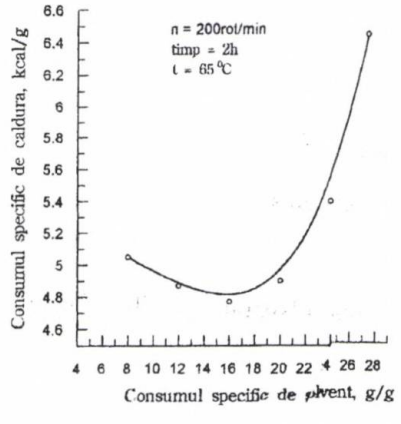


Fig. 6. Consumul specific de solvent, g/g

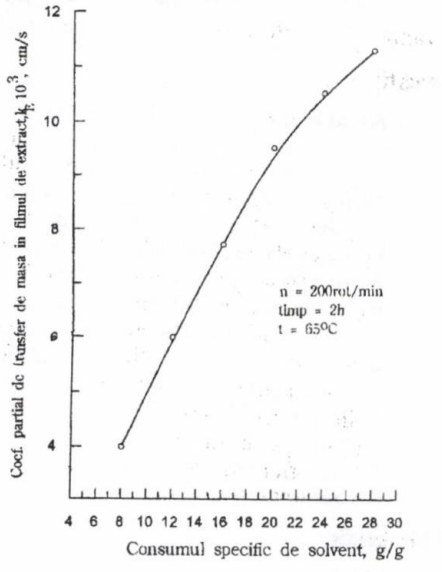


Fig. 7. Variația coeficientului parțial de transfer de masă în filmul de extract funcție de consumul specific de solvent

Se constată apariția unui minim în jurul valorii q_s=16, valoare ce reprezintă consumul specific optim de solvent.

Prelucrarea datelor experimentale a permis calculul coeficientului parțial de transfer de masă în filmul de extract, k_E (m/s), funcție de consumul specific de solvent, valoare necesară dimensionarii extractorului.

În figura 7 s-a reprezentat variația coeficientului parțial de transfer de masă în filmul de extract, k_E, funcție de consumul specific de solvent, q_s, constatându-se o variație crescătoare ușor neliniară.

Pentru valoarea medie a coeficientului parțial de transfer de masă se poate utiliza relația adimensională [1-3]:

$$Sh = 94,6\ q_s^{1,1} \tag{1}$$

în care numărul Sherwood s-a calculat cu relația:

$$Sh = \frac{k_E \cdot d_c}{D_{AB}} \tag{2}$$

Pentru un sistem dat, impunându-se o eficiență a extracției, η_E (%), calculată cu relația:

$$\eta_E = \frac{n_A}{n_{A,o}} \tag{3}$$

se determină cantitatea de component extras n_A.

Din ecuația de cinetică a transferului de masă:

$$n_A = k_E A(C_A - C_{A,o})\,\tau \tag{4}$$

în care:

A este aria suprafeței de transfer de masă (aria laterală a particulelor solide), împreună cu ecuația (1), se determină dimensiunile geometrice ale extractorului: diametrul d_c și înălțimea H.

Concluzii

Studiul experimental privind procesul de extracție a uleiului din semintele de in permite evidențierea următoarelor concluzii:

- extractorul discontinuu cu agitare mecanică poate fi utilizat cu bune rezultate în instalațiile industriale;
- parametrii de operare care influențează semnificativ procesul de extracție sunt: temperatura (difuzia internă) și consumul specific de solvent (difuzia externă);
- valoarea optimă a consumului specific de solvent se determină pentru valoarea minimă a consumului specific de căldură realizat în operația de distilare;
- corelarea datelor experimentale a permis obținerea unei relații de calcul pentru valoarea medie a coeficientului parțial de transfer de masă în filmul de extract (ec. 1), necesară dimensionării extractorului;
- pentru materii prime cu un conținut relativ scăzut de substanță utilă procesul de extracție este avantajos, simplificând instalația tehnologică.

Notații

A - aria suprafeței de transfer de masă, cm^2;
C_A - concentrația finală a uleiului în solvent, g/cm^3;
$C_{A,o}$ - concentrația inițială a uleiului în solvent, g/cm^3;
D_{AB} - coeficientul de difuzie moleculară a uleiului în solvent, cm^2/s;
d_c - diametrul extractorului, cm;
k_E - coeficientul parțial de transfer de masă în filmul de extract, cm/s;
n - turația agitatorului, rot/min;
n_A - cantitatea de ulei transferată în solvent, g;
$n_{A,o}$ - cantitatea inițială de ulei în semințele de in, g;
q_H - consumul specific de căldură necesar separării uleiului din solvent prin distilare, kcal/g;
q_s - consumul specific de solvent, g solvent/g ulei;
Sh - numărul Sherwood;
t - temperatura, °C;
η_E - eficiența extracției, %;
τ - durata de extracție, s.

Bibliografie

1. NIKOV, I. și DELMAS, H., Chem. Eng. Sci., **42**, nr. 5, 1987, p. 1089
2. ROWE, P.N., Chem. Eng. Sci., **30**, nr. 1, 1975, p. 7
3. STOICOS, T. și ECKERT, C.A., Chem. Eng. Sci., **42**, nr. 5, 1987, p. 1137

Intrat în redacție:20.05.1998

În legătură cu prezența ultimei L_P trebuie să observăm că aceasta constituie o opțiune, ea având ca alternativă stabilirea uneia esterice prin acilarea grupării α-hidroxilice, a β-hidroxitirozinei originare.

Pentru a sublinia acest fapt în structura compusului (XIII) am folosit o săgeată amficefală în forma literei S, care înțeapă cei doi atomi interesați în formarea celor două legături, respectiv O pentru L_E și N pentru L_P. De fapt gruparea -OH alcoolică la care ne referim facem parte împreună cu gruparea -OH fenolică dintr-o zonă structurală pQM-genică, adică dacă ar fi să folosim alți termeni, această grupare -OH alcoolică și atomul de H al grupării -OH fenolice a triozinei, ar putea fi eliminate sub formă de H_2O cu formarea unei structuri pQM-ice.

Revenind însă la structura generală a acestui ciclopeptidic eteric, trebuie specificat că lanțul peptidic format prin acilări succesive în lungul unui drum reprezentat în figură printr-o săgeată punctată are o existență determinată de două evenimente.

La extremitatea amino terminus are loc un proces interdicitv deosebit reprezentat printr-un proces metilativ dublu.

În același sens la extremitatea carboxi terminus interdicția este încă și mai severă, ea luând forma unui proces decarboxilativ.

Gruparea $-NH_2$ terminus este desființată substitutiv prin metilare dublă în timp ce gruparea -COOH terminus este desființată în mod fizic (nu funcțional, ca în cazul precedent) prin eliminarea decarboxilativă. În aceste condiții putem conchide că metilarea (și mai ales cea dublă) care are loc la gruparea amino terminus este un interdictor al elongației catenare prin L_P (în cazul de față prin alchilare) tot la fel de drastic precum eliminarea materială a grupei acil. Cu alte cuvinte funcțiunea celor două grupări metil este blocarea procesului acilant.

Un caz la fel de interesant rămâne și acela al compusului (XIV) - palustrina care atrage atenția, printre altele, în primul rând prin originea sa. Compusul este sintetizat de un taxon având el însuși un incontestabil statut de fosilă vie (i.e. Equisetum).

Compusul este derivatul unui aminoacid cu o structură destul de bizară și care, evident, este una atipică (dar care se mai întâlnește în unele situații particulare). Este vorba de faptul că respectivul aminoacid cu toate că este un α-amino-acid este un aminoacid ciclic și care își poartă cele două funcțiuni caracteristice la nul dintre atomii constituenți ai ciclului. În această situație compusul are o structură spiranică. Spunând acesta avem în vedere faptul că acest compus conține o L_P și două L_{AS}. Cu alte cuvinte compusul este un ciclopeptid, însă unul în care grupei NH_2 a singurului aminoacid component îi este interzisă elongația catenară, în sensul edificării unei structuri polipeptidice exociclice, prin metilare.

Cea de a doua alchilare (prin gruparea $-CH_2-CH_2-CH_2-$) ar putea fi privită și ca având aceeași funcție cu o eventuală a doua metilare.

Cele două structuri *di*-aminice (*tri*-metilen și *tetra*-metilen diaminele) care edifică cele două L_{AS} ar trebui însă considerate ca o anumită rezervă, prezența lor trimițând la o posibilă origine aminoacidică mascată în structura actuală de absența grupelor carboxilice, probabil eliminate decarboxilativ.

În acest sens pledează și faptul că se cunosc suficienți compuși care conțin α-aminoacizi legați între ei prin L_{AS}, în care compuși grupele carboxil ramân martori inexplicabili ai formării acestor L_{AS} în locul L_P pe care suntem obișnuiți să le considerăm normale pentru acești compuși (aminoacizii).

De regulă acei compuși sunt considerați datorită prezenței L_{AS} ca fiind peptide speciale. Funcția lor fiziologică este fără excepție una antibiotică, iar compușii sunt rezultatul metabolismului unor taxoni inferiori. În acest sens găsim că există o anumită continuitate în existența acestei structuri (a palustrinei) tocmai în Equisetum care este totuși o plantă inferioară (ca poziție taxonomică doar, căci sub aspectul abilităților metabolice considerarea ei trebuie făcută cu multă atenție potențialul informațional al acestui taxon fiind foarte ridicat). Un alt grup (sau mai corect spus grupaj) de compuși metilați la atomul de azot este prezentat în figura 3.

Compușii din figura 3 sunt, în ordinea prezentării lor grafice, următorii: (XV)-glaziovină și (XVI)-*izo*-glaziovină (ambele din Ocotea glaziowii); (XVIII)-melicopicină (din Melicope fareana și Acronychia baueri); (XVII)-melicopină (din Melicope fareana și Acronychia baueri și acidulata); (XIX)--1-hidroxi, 2,3-dimetoxi-N-metil acridonă și compusul de N demetilat (ambii din Evodia alata și xanthoxyloides);

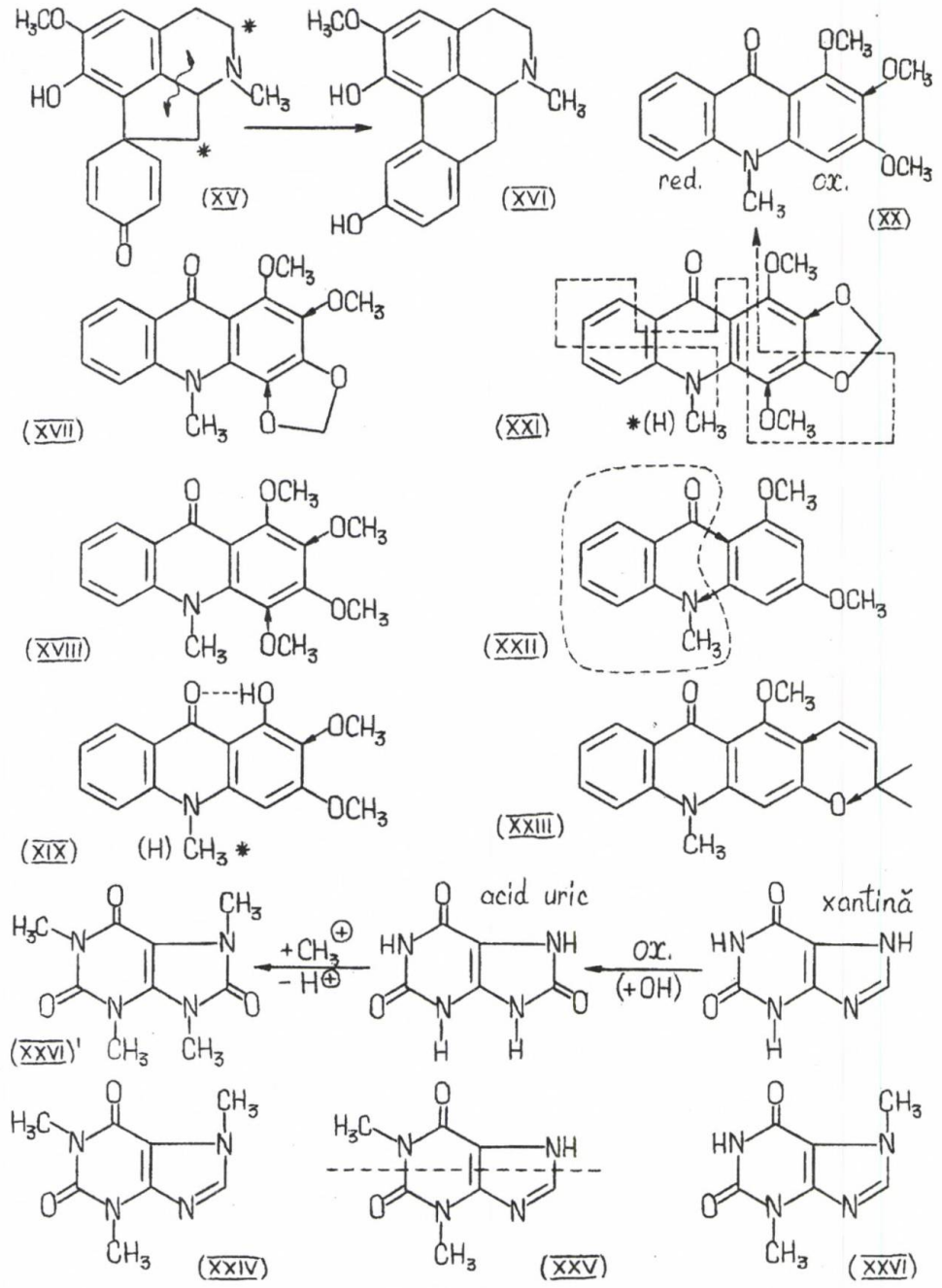


Fig. 3

(XX)-1,2,3-trimetoxi-N-metil-acridină (din Evodia alata); (XXI)-meticopi (din Evodia alata și xanthoxyloides); (XXII)-1,3-di-metoxi-N-metil acridonă (din Acronychia baueri); (XXIII)-acronicină (din Acronychia baueri); (XXIV)-cafeină (din boabele de Coffea arabina și frunzele de Tea sinensis); (XXV)-teofilină (din frunzele de Tea sinensis) și (XXVI) teobromina (din boabele de Theobroma cacao) și (XXVI)'-acidul tetrametil-oric.

Primii doi compuși reprezintă ca și compușii (X), (XI) și (XII) și compuși în care procesul metilativ deține rolul delimitativ al reactivității grupei $-NH_2$ sau $>NH$.

Credem că înaintea formării dehidrogenante a legăturii, pe care am tăiat-o în formula compusului (XV) printr-o săgeată amficefală serpentiformă, în pozițiile marcate prin asteriscuri octogonale existau grupe -COOH eliminate prin procese decarboxilative, astfel încât compusul inițial este format din două molecule aminoacide legate printr-o L_{AS}. Dacă metilarea a fost anterioară sau ulterioară stabilirii L_{AS} acest lucru nu este foarte clar, deși înclinăm pentru prima variantă.

Oricum cei doi compuși sunt deosebit de importanți pentru procesul de izomerizare prin care energia mare a sistemului pQM este folosită în formarea unui derivat 9,10 dihidro-antracenic. Asupra acestor grupe de compuși ne-am pronunțat însă la vremea cuvenită [4].

Următoarea grupă de compuși, (XVII) (XXIII), de fapt toți derivații N-metil acridinici, este deosebit de importantă printr-o trăsătură structurală pe care o socotim ca având o anumită semnificație biosintetică.

Este vorba de faptul că inelul benzenic din stânga heterociclului este total nesubstituit, ceea ce contrastează în mod foarte pronunțat cu structura foarte bogată în oxidrili fenolici a inelului din dreapta.

Acest fapt sugerează pentru acest inel nesubstituit o anumită origine metabolică. Indiferent care ar fi însă aceasta, inelul benzenic împreună cu gruparea carbonilică și cu gruparea metil-aminică, reprezintă o configurație vizibilă de acid metil antranilic. În aceste condiții, așa cum am arătat în structura compusului (XXII) sinteza acestor derivați ar putea consta din acilarea de către acidul N-metil antranilic a unui derivat floroglucinic (săgeata de la gruparea carbonil carboxilică spre ciclul floroglucinic) și eliminarea unei grupe -OH fenolice a floroglucinei (sub formă de apă) cu atomul de H al grupei metilaminice (săgeata de la molecula floroglucinică spre atomul de azot). Desigur că, cel puțin în prima etapă acest proces ar avea ceva din începutul unei sinteze peptidice cu punct de formare antranilic și cu interdictor metilic. Desigur nu poate fi exclusă nici sinteza acetogeninică pornindu-se de la amida N-metil malonică și continuată cu unități C_2 dintre care ultimele patru rămase ca atare la structura acetilică ($-CH_2-CO-$). O asemenea situație este ilustrată în formula compusului (XXI) unde săgeata punctată separă unitățile încatenate prin sinteza acetogeninică.

Intervenția ulterioară a proceselor hidroxilate și metilative (mono și bivalente) constituie de fapt acte biosintetice de amănunt.

Totuși, prezența foarte abundentă a grupelor $-OCH_3$ și deci a grupelor $-CH_3$ ridică insistent problema unei posibile etape finale de metilare în care grupa >NH ar fi fost metilată odată cu grupele -OH fenolice. Ceea ce este însă interesant în cazul acestor compuși este faptul că deși atât de bogați în grupe metilice, metilarea nu atinge niciodată gruparea carbonil conducând, în inelul central, la o structură aromatică (fie ea și sub forma unor săruri cuaternare de metilamoniu).

Acest fapt apare ca o menținere insistentă a structurii antranilice a părții stângi a formulelor. Această menținere de individualitate trimite la o eventuală origine biosintetică antranilică a acestor compuși N-metil acridonici atât de asimetrici. AM putea spune că în aceste molecule cele două nuclee laterale benzenice sunt unul redus (RED) iar altul oxidat (OX), așa cum se menționează în reprezentarea structurii compusului (XX).

În fine, mai atragem atenția asupra faptului că în cazul compușilor (XIX) și (XXI) se cunosc atât derivații N-metilați cât și cei nemetilați (sau poate demetilați).

Menționăm că ambele situații se întâlnesc la aceiași taxoni (Evodia alata și xanthoxyloides) ceea ce ar avea semnificația unor particularități metabolice specifice acestora.

Oricum ar sta lucrurile fenomenul are semnificația certă a existenței unui proces metilativ indiferent de sensul în care ar putea fi el considerat (adică direct, ca o metilare sau indirect ca o demetilare).

În fine, cea de a treia grupă de compuși, aceea a derivaților purinici, prezintă o importanță fiziologică deosebită. Atunci când facem această afirmație avem în vedere faptul că este vorba de compuși derivați oarecum de la acidul uric și care sunt toți trei, derivați metilați.

Atunci când spunem derivați oarecum de la acidul uric avem în vedere faptul că pentru a fi cu adevărat derivați ai acidului uric (și nu ai xantinei, așa cum sunt de fapt în realitate) ar trebui ca atomul de carbon marcat cu asterisc octogonal în formula xantinei să aibă în loc de un atom H o grupare -OH. Cu toate acestea vom observa că întocmai ca și trimetilaminoxidul: $(CH_3)_3N\rightarrow O$ și această formă de azot oxidat și metilat constituie un produs de eliminare, numai că în mod paradoxal este vorba de un produs de eliminare vegetal. Compușii formează (așa cum sunt ei prezentați în figura 3) o serie în ordinea crescătoare a efectului diuretic. Indiscutabil că cea care determină acest efect este metilarea. În acest sens ar fi de reținut faptul că cel mai puțin activ diuretic este compusul cel mai metilat adică molecula cofeinei, iar produsul cel mai activ este cel metilat în pozițiile 3 și 7. S-ar putea ca față de cofeină, eliminarea grupei metil din poziția unu determină saltul de la cea mai slabă la cea mai tare activitate diuretică.

Iată o situație în care absența grupei metil este la fel de importantă ca și prezența (în cele două poziții). Acest fapt, în mod concret sugerează ideea că absența grupei $-CH_3$ permite migrarea atomului de H la atomul de oxigen vecin (ceea ce nici în teofilină, nici în cofeină, nu este posibil). Acest fapt ne pune în situația de a constata că în acest fel ciclul pirimidinic se poate manifesta o structură în care gruparea CH_3 ocupă locul unui radical glucidic.

Cea de a doua grupare $-CH_3$ însă va bloca (la fel ca în cofeină) unde însă nu este liberă poziția 1) posibilitatea de manifestare a izomeriei imidozolice (săgeata din reprezentarea formulei teofilinei). În această situație nucleul pirimidinic se va manifesta ca și cum, cel imidozolic (concurent) nu ar exista sub raportul capacității de a forma o legătură cu atomul de azor nr. 9. De ce anume acest atom de azot este

ocolit de procesul metilativ, acesta este un lucru deosebit de interesant.

Oricum metilarea sa ar fi pus în molecula purinei o grupare -CH_3 exact în locul zahărului din nucleotide. Prezența grupei metil în poziția 7, de fapt anulează reactivitatea poziție 9. Fenomenul constituie indiferent de semnificația sa, un act cert de opțiune al biosistemului vegetal. În raport cu axul punctat din formula teofilinei am spune că atomii de azot sunt de două feluri. Cei de sub ax sunt atomi glicozidici (adică atomi care pot contracta cu un zahăr o legătură aminoglicozidică). Atomul din stânga (nr. 3) ar fi azotul glicozidic pirimidinic iar cel din dreapta (nr. 9) ar fi azotul glicozidic purinic.

Atomii de deasupra axului ar fi neglicozidici, unul fiind pirimidinic (nr. 1) iar altul purinic (nr. 7). Atomii de azot purinici sunt concurenți pentru același atom de hidrogen. De aceea metilarea unuia îl elimină pe celălalt de la reactivitate. În cazul celor pirimidinici situația este diferită, metilarea unuia decurgând independent față de celălalt.

În fine, dincolo de aceste considerații, reținem calitatea de compuși metilați a acestor trei purine și precizăm că în acest caz caracterul de metabolism cuaternar de bază (C,H,O,N) este deplin, azotul are un rol cu adevărat central și, în consecință, procesul metilativ al atomului de azot este el însuși de o importanță extrem de mare. Ar mai fi de reținut chiar, ca foarte important, faptul că prin proprietatea sa de foarte drastic respingător de electroni, radicalul metil determină în configurația electronică a compușilor efecte deosebit de pronunțate.

De fapt aceste efecte se exprimă printr-o manifestare fiziologică nu numai nouă dar și extrem de originală: cofeina este un diuretic slab dar nu energic stimulator cardiac (în calitatea sa de intermediar chimic al intervenției cardiace) și un foarte drastic stimulent al sistemului nervos central uman (adică cel mai evoluat sistem informațional al biosferei).

Iată consecințe pe care metilarea atomului de azot le exercită într-una dintre cele mai sensibile zone ale fiziologiei. Aceasta constituie o manifestare practică a unui potențial informațional intrinsec deosebit de ridicat. Interesantă din acest punct de vedere ar fi comportarea acidului uric tetrametilat compus sintetizat și cunoscut însă, din păcate, necercetat din acest punct de vedere, deși prezent în frunzele de ceai.

Un alt grup de procese metilante la azot este cel produs în cadrul clasei compușilor α și γ chinolonici. Câteva asemenea situații sunt prezentate în cadrul figurii 4.

Compușii prezentați în figura 4 sunt, în ordine, următorii: (XXVII)-lunasină (din Lunasia costulata și quercifolia); (XXVIII)-hidroxi-lunasină (din Balfourodendron riedelianum); (XXIX)-lunacridină (din Lunasia amara); (XXX)-hidroxi-lunacridină (din Lunasia amara); (XXXI)-lunacrină (din Lunasia amara); (XXXII)-hidroxi-lunacrină (Lunasia amara); (XXXIII) balfurodină (din Balfourodendron riedelianum); (XXXIV)-balfurodonă-(din Balfurodendron riedelianum); (XXXV)-lunină (din Lunasia amara); (XXXVI)-lunidenină (din Lunasia amara); (XXXVII)-lunidină (din Lunasia amara); (XXXVIII)-hidroxi-lunidină (din Lunasia amara); (XXXIX)-hidroxilunină (din Lunasia amare) și (XL)-casimironă (din Casimiroa edulis).

Așa cum se poate constat din examinarea structurilor compușilor prezentați aceștia sunt fără excepții compuși α și γ chinolici sau derivați ai acestora. Cu excepția ultimului compus, toți compușii prezentați în figura 4 sunt derivați izoprenici. Acești compuși sunt, din punctul de vedere al substituenților nucleului benzenic, de două tipuri.

Astfel compușii (XXVII)....(XXXIV) conțin o grupare metoxil în poziția *orto* față de atomul de azot, în timp ce compușii (XXXV)...(XL) conțin în poziția *orto* față de atomul de azot o structură pentaciclică dioximetilenică în care radicalului metilen îi revine o funcție vizibil interdictivă în raport cu potențialul orto-chinogen al celor două grupe-OH fenolice ortopoziționale.

Analiza primei grupe de compuși le evidențiază ca și în cazul unora dintre compușii din figura 3 existența unei structuri de tip (*orto* -hidroxi) antranilic.

O asemenea structură a fost evidențiată în formularea compusului (XXXI) în care în cadrul unui contur punctat au fost încadrate elementele caracteristice ale acidului *orto*-dihidroxiantranilic. De altfel formarea structurii chinolice este posibil să fie rezultatul a două procese acilante.

Primul ar fi procesul acilant de tip acetogeninic prin care acidul *o*-OH-antranilic se condensează cu o moleculă de acid acetic. Cel de al doilea proces acilant ar fi realizat de gruparea -COOH provenită de la acidul acetic și care ar reacționa cu gruparea -NH-CH_3 printr-un proces de amidificare ciclizantă. Ambele procese acilante au fost evidențiate prin săgeți care indică valențe ocupate în structură prin procesele acilante (evident sensul acestor săgeți fiind cel de al acilărilor).

Desigur rămâne întrebarea ce sens au procesele metilante ale grupelor fenolice -OH și grupelor $\rangle$ NH chinolonice. Sensul acestor procese nu poate fi decât unul interdictiv, problema de fond fiind care este de fapt obiectul acestui proces interdictiv și când are loc procesul metilant. Convingerea noastră este că aceste metilări preced cele două procese acilante (și desigur cu atât mai mult și procesul izoprenilant).

Această producere, atât de rapidă are funcția de a bloca reactivitatea sistemului *orto*-amino-fenolic,

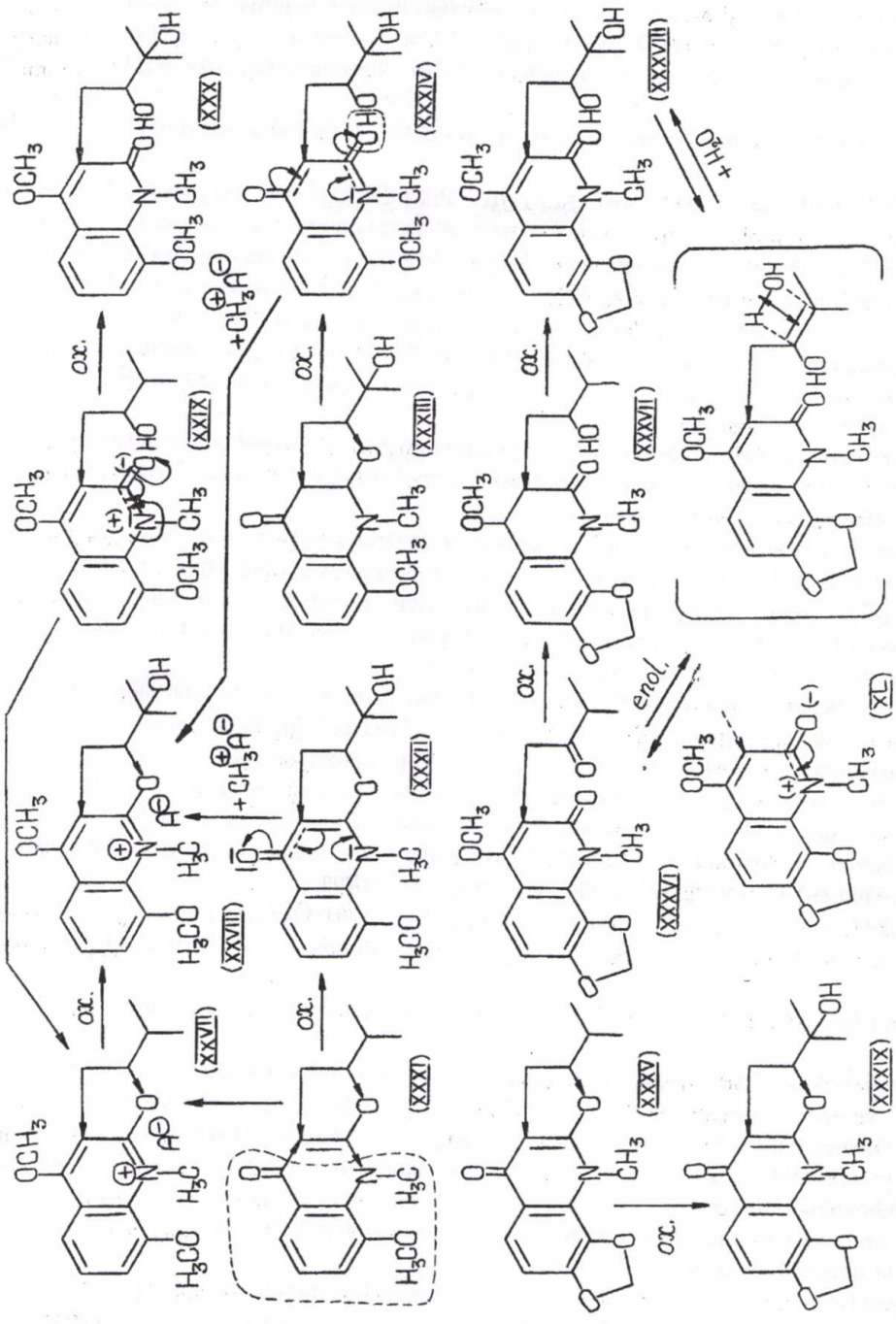


Fig. 4

binecunoascută pentru ușurința cu care ar evolua în sensul formării unor structuri de tip fenoxazonic așa cum se întâmplă în cazul actinomicinei al acidului cinabarinic, cinabarinei, tramesanguinei etc. [5].

În privința celei de a doua grupe de compuși problema este apariția celei de a doua grupe -OH fenolice, însă rolul interdictiv se menține, numai că este preluat de gruparea -CH_2- care devine anti-*orto*-chinogenică fapt care vine în sprijinul ideii că se caută prevenirea formării unei structuri fenoxazonice (care se formează după același mecanism de principiu chinonizant). Deosebit de important este însă faptul că cele două tipuri de compuși kripto-antranilici apar în cele mai multe situații într-unul și același taxon, adică Lunasia amara, ceea ce întărește presupunerea noastră că suntem în fața unei teme cu variații și nimic mai mult, fapt care motivează demersul nostru grafic prin care subliniem unitatea acestor două grupe de compuși.

Revenind însă la funcțiile interdictive ale procesului metilant se observă că în absența acestuia, în cazul structurilor γ-chinolonice ar fi posibilă migrarea prototropă transanulară a atomului de hidrogen al grupei $>$NH spre gruparea carbonilică pe care ar transforma-o într-una enolică, întregul ciclu adoptând o structură aromatică de chinolină γ-hidroxilată.

Desigur se cunosc și asemenea situații în care sunt metilate și gruparea γ-hidroxilică și atomul de azot. Acesta este cazul compușilor (XXVII) și (XXVIII) care pentru a putea adopta o asemenea structură au atomul de oxigen α-chinolinic angajat în legătură eterică a structurii unui ciclu dihidrofuranic. De altfel, acești compuși conțin o foarte interesantă structură carboxilică de tip hidroxiimidic $-C\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}$ în care gruparea >-OH participă la edificarea structurii dihidrofuranice iar gruparea =NH la edificarea heterociclului având în plus și structura unor săruri cuaternare de amoniu. Formarea acestor doi compuși este interesantă prin faptul că ea ar putea avea loc pe căi ce ne sunt sugerate de repartiția acestor structuri în diverși taxoni. Iată cazul compusului (XXVII). Acesta se găsește în Lunasia amara și poate proveni din doi compuși care se găsesc în același taxon dar pe căi diferite. Dacă sinteza va porni de la compusul (XXIX) în care gruparea >CO din poziția γ, aflată sub formă enolizată, este metilată, cursul sintezei va necesita două procese: formarea structurii chinolinei ce-și închide ciclul dihidrofuranic. În principiu procesul ar putea urma două căi:

1. Mai întâi s-ar închide inelul furanic prin adiția grupei -OH alcoolice secundare la legătura dublă CO a grupării α chinolonice, cu apariția consecutivă a unei grupări -OH în locul grupării CO, așa cum se întâmplă în orice proces aldolic.

2. Cea de a doua etapă ar comporta deplasarea dubletului neparticipant al atomului de azot între acesta și atomul de carbon al fostei grupări carbonil fapt care ar avea drept consecințe imediate instalarea unei sarcini ⊕ la atomul de azot (precum și apariția stării aromatice a nucleului chinolinic) precum și desprinderea grupei -OH care, preluând dubletul de legătură, ar deveni anionul OH^-, adică anionul care ar echilibra sarcina electrică nucleară de la nivelul atomului de azot.

3. Dacă dubletul neparticipant al atomului de azot va aluneca în chip de dublet de legătură între atomul de azot și cel de carbon al grupei CO vecine, atunci nucleul chinolonic va deveni chinolinic, dar cu prețul instalării unei stări amfionice cu o sarcină endociclică pozitivă instalată la atomul de azot și cu o sarcină negativă, exociclică, instalată la nivelul atomului de oxigen al grupării α chinolonice.

Acestei etape aromatizante îi va urma etapa ciclizantă în cadrul căreia polul negativ al amfionului va ataca atomul de carbon purtător al grupei -OH secundare (din catena izoprenică) și îi va ceda, ca dublet de legătură, unul din cei trei dubleți ai atomului de oxigen amfionic.

În aceste condiții gruparea -OH alcoolică secundară se va desprinde împreună cu dubletul propriu de legătură devenind anionul OH^- care va echilibra sarcina nucleară pozitivă de la nivelul atomului de azot metilat.

Există însă și o a doua posibilitate de sinteză sugerată de existența compusului (XXXI) (tot în Lunasia).

În acest caz este vorba despre un compus N-metil-γ-chinolonic dar în a cărui structură inelul furanic este închis. În această situație problema se reduce la procesul metilant al oxigenului. Acest lucru ar comporta migrarea dubletului neparticipant al atomului de azot într-acesta și atomul de carbon din poziția α, apoi migrarea dubletului II al legăturii duble între atomii de carbon din pozițiile β și γ, și, în final migrarea dubletului π al legăturii >CO din poziția γ la atomul de oxigen al acestei grupe. În acest sens s-ar forma o structură amfionică având o sarcină pozitivă, endociclică, la atomul de N și o sarcină negativă, exociclică la atomul de oxigen din poziția γ.

Această extremitate anionică va putea fixa un carbocation metilic, încheind procesul sintezei.

În privința compusului (XXVIII) acesta s-ar putea forma din compusul (XXXIV), ambii fiind prezenți în același taxon (Balfourodendron riedelianum).

Pentru aceasta în molecula compusului (XXXIV) gruparea -OH alccolică secundară se va adiționa la legătura dublă CO a structurii α chinolonice iar gruparea -OH (α hidroxichinolinică) se va elimina cu atomul de hidrogen de la atomul de carbon din poziția β, formând un compus γ-chinolonic analog compusului (XXXI) și care se va transforma ca și acesta în derivatul aromatic corespunzător adică în compusul (XXXVIII). Privind prima grupă de compuși (metoxiantranilici) avem de făcut precizarea că, în condițiile metilării atomului de azot, aceștia adoptă pentru gruparea carboxilică încorporată ciclului chinolinic trei structuri:

a. structură hidroxiimidică ($-C\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}$), compușii (XXVII) și (XXVIII);

b. structură enolcarboxilică ($-C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$), compușii (XXXI) și (XXXII);

c. structură carboxilică normală ($-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$), compușii (XXIX), (XXX) și (XXXI).

O situație aparte în această ordine de idei o are compusul (XXXII) care derivă de la o structură aldehidică, ceea ce ne întărește convingerea că acești compuși provin prin alchilarea acidului acetic (sau acetaldehidei) de către acidul N-metil antranilic (sau derivatul său *o*-metoxilat) după tipicul sintezei acetogeninice.

Și în cazul celei de a doua grupe observăm prezența a două din situațiile de mai sus adică derivați ai structurilor: a. enolcarboxilică pentru compușii (XXXVI) și (XXXIX); b. carboxilică normală pentru compușii (XXXVII), (XXXVIII) și (XL). Să remarcăm posibilitatea conversiei reciproce, în cadrul celei de a doua situații, a compușilor (XXXVI) și (XXXVIII), precum și faptul că în cazul tuturor compușilor din figura 4 existența structurii carboxilice normale este asociată întotdeauna cu metilarea formei enolice a grupei carbonil antranilice.

De fapt în aceste structuri putem vorbi despre o grupare carbonilică (poziția γ a nucleului chinolinic) și o grupare carbonil carbostirilică (poziția α a nucleului chinolinic).

În fine, însă nu în ultimul rând, să remarcăm faptul că pentru compușii (XXXVI), (XXXVII) și (XXXVIII), precursorul indiscutabil este compusul (XL) chiar dacă el nu a fost încă izolat din Lunasia amara această situație putând fi rezultatul faptului că în acest taxon compusul este atât de rapid izoprenilat încât acumularea lui în stare liberă nu este posibilă (așa cum se întâmplă în Casimiroa edulis, în care în schimb derivații izoprenilați nu se formează). Aceasta este o chestiune de metabolism specific taxonilor și constituie un fapt de taxonomie biochimică.

M. Zamfir

Bibliografie

1. BODEA, C., Tratat de biochimie vegetală, Ed. Academiei R.S.R., **III**, 1966, p. 2667
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 2, 1997, p. 165
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 3, 1996, p. 295
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 9, 1994, p. 829
5. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 5, 1994, p. 515

Documentare

CHIMIE ORGANICĂ

Hidrogenarea în fază lichidă a anhidridei maleice la 1,4-butandiol într-un reactor cu barbotare tip coloană cu umplutură. S-a studiat hidrogenarea în fază lichidă a anhidridei maleice într-un reactor cu barbotare tip coloană cu umplutură prin folosirea de catalizatori diferiți pe bază de cupru. Rezultate bune pentru obținerea 1,4-butandiolului a prezentat un catalizator pe bază de cupru-zinc, în timp ce catalizatorul de zinc formează, mai cu seamă, anhidridă succinică și gama-butirolactonă. În condiții de reacție convenabile, prin hidrogenarea anhidridei maleice pe catalizatorul de cupru-zinc dă produsul valoros cu randamente și selectivități mari, în timp ce anhidrida succinică a fost absentă la ieșirea din reactor. Bazat pe modelul de reactor cu trei faze și modelul cinetic al mecanismului de reacție s-a determinat influența condițiilor de reacție și performanțele reactorului. S-a observat că utilizarea particulelor mari și a dispersiei axiale mari ale fazei lichide este o condiție necesară pentru fesabilitatea unei "hidrogenări într-o treaptă" a soluției de alimentare cu anhidridă maleică de concentrație mare.

HERRMANN, U. și EMIG, G., Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 1998, p. 759

C.C.-A.

Oxicarbonilarea metanolului la dimetilcarbonat folosind săruri topite drept catalizator. Dimetilcarbonatul este un intermediar cu toxicitate scăzută, care poate substitui intermediarii toxici ca dimetilsulfatul și fosgenul în unele reacții. Nu este corosiv și nu are acțiune negativă asupra mediului. Se utilizează, de exemplu, pentru fabricarea poliuretanilor din amine alifatice, care prin scindare pot trece în isocianații corespunzători. Un alt exemplu, este înlocuirea dimetilsulfatului în cuaternizarea aminelor sau în metilarea fenolului sau naftolilor. Dimetilcarbonatul poate fi, de asemenea, adăugat în combustibili pentru motoare în locul compușilor de plumb pentru mărirea cifrei octanice. Cercetătorii de la Bayer au obținut dimetilcarbonatul cu selectivitate mare din metanol, monoxid de carbon și oxigen prin reacția acestor substanțe în prezență de catalizatori constituiți dintr-un amestec eutectic de clorură de cupru (1) și clorură de potasiu. Prin aplicarea tehnicii de presiune oscilantă prin schimbarea sistemului de presiune ciclică, se poate obține dimetilcarbonat cu randamente mari.

KRICSFALUSSY, A., WALDMANN, H. și TRAENCKNER, N.-J., Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 1998, p. 865

MEMBRANE

Separarea izomerilor C_4 și C_6 cu membrane tubulare ZSM-5. Amestecurile de hidrocarburi izomere lineare și arborescente s-au separat experimental în flux continuu cu membrane de zeolit ZSM-5. Metoda de obținere a membranelor a avut un efect dramatic asupra selectivității. Prin schimbarea procedeului de preparare, apar schimbări în cantitatea de pori nezeolitici care există în paralel cu porii zeolitici și/sau lungimea parcursului permeației. Cea mai bună selectivitate de separare a *n*-hexanului / 2,2-dimetilbutanului este 2580. Permeanța *n*-hexanului și selectivitatea *n*-hexanului / 2,2-dimetilbutanului scade încet cu timpul, dar membranele se pot regenera prin calcinare la 723 K. S-a obținut o selectivitate mare a separării *n*-butanului de la 57 la 498 K selectivitatea *n*-butanului / izobutanului corelată cu a *n*-hexanului / 2,2-dimetilbutanului dar nu cu selectivitatea ideală a N_2/SF_6 măsurată la temperatura camerei.

CORONAS, J., NOBLE, D.R. și FALCONER, L.J., Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 1998, p.166

C.C.-A

LACURI-VOPSELE

Produse de acoperire pe bază de apă cu conținut ridicat de produse solide diferite dar nu greu de aplicat. Pentru reducerea compușilor organici volatili (VOC) s-au folosit două criterii de formulare: utilizarea apei ca solvent și formularea cu produși de acoperire pe bază de produse solide. Acoperirile cu aceste două tipuri de formulări au o lungă durată în timp. Totodată, substituind produsele cu VOC joasă cu produse cu VOC înaltă este necesar să se cunoască modul în care sunt folosite. Nu trebuie să se creadă că aceste produse se pot aplica în același mod. În acest sens au fost alese două tipuri de produse de acoperire speciale și anume termoplastice de acoperire și

epoxidice cu grosime mare pentru a ilustra diferențele de aplicare și solicitare. Aceste produse au fost selecționate pentru performanțele pe termen lung ale formulărilor pe bază de VOC, dar și pentru că au dat rezultate bune.

STANLEY, L.C., Pitture e Vernici, **74**, nr. 7, 1998, p. 31

C.C.-A.

INDUSTRIE CHIMICO-FARMACEUTICĂ

Alcaloizii isochinolinei. 2. Prepararea d,l-glaucinei 1,5- fosfatului din bromhidratul d,l-laudanosolinei. Articolul face parte dintr-o suită de lucrări referitoare la sinteza alcaloizilor isochinolinei, respectiv a d,l-glaucinei, care face parte din familia compușilor de alcaloizi aporfinici, ai căror săruri au activitate analgesică, antitusivă. d,l-Glaucina 1,5-fosfatul s-a selecționat pentru testări clinice ca agent antitusiv nenarcotic. Cercetătorii de la The Dow Chemical Company au realizat, cu randamente mari, sinteza alcaloidul de mai sus, care poate fi transpusă la scară comercială. Se pornește de la bromhidratul de d,l-laudanosolină, care se oxidează cu clorură ferică în etanol/apă tamponată cu acetat de sodiu la clorhidratul de d,l-1,2,9,10-tetrahidroxiaporfină cu randament de 76-83%. Intermediarul se convertește în baza liberă, care se metilează cu hidroxid de trifenilamoniu în 1,2,-diclorobenzen, care, prin adăugare de acid bromhidric, precipită bromhidratul de d,l-glaucină brut, cu un randament de 74%. Produsul brut se purifică prin recristalizare dintr-un amestec de etanol / apă 505/50 v/v cu formarea produsului intermediar, bromhidratul de 1-(2-dimetilamino)-etil)-3,4,6,7-tetrametoxifenantren. Bromhidratul de d,l-glaucină a fost convertit în d,l-glaucină 1,5-fosfat cu randament de 86-88% cu formarea bazei libere, care se tratează cu acid fosforic cu o concentrație de 80% în etanol de concentrație 80%, după care urmează maturarea subsecventă a cristalelor timp de 6 h.

GORALSKI, T.C., HASHA, L.D., HENTON, R.D., KRAUSS, C.R., PFEIFFER, D.C. și WILLIAMS, M.B., **Organic Process Research and Development, 1**, nr. 4, 1997, p. 273

C.C.-A.

Dezvoltarea unui proces comercial viabil pentru clonazepam. Clonazepam (5-(2-clorofenil)-1,3-dihidro-7-nitro-2H-1,4-benzodiazepin-2-onă, clonopin) este un anticonvulsiv, care face parte dintr-o mare clasă de compuși de sinteză antipsihotici cunoscuți sub numele comun de benzodiazepine. Deoarece brevetele referitoare la obținerea acestui medicament au expirat, cercetătorii de la Hoechst Celanese Corporation au elaborat o nouă metodă de sinteză mai economică comparativ cu cele descrise în literatura de specialitate. Se pleacă de la un intermediar, 2-(2-cloracetamidă)-5-nitro-2'-clorobenzofenonă, care se trece cu iodură de potasiu în mediu de acetonă în 2-(2-iodacetamida)-5-nitro-cloro-benzofenonă. Aceasta prin aminare cu amoniac formează forma deschisă a clonazepanului, care se izolează sub formă de sare, respectiv de clorhidrat, urmată de ciclizare cu piridină. După purificare, produsul corespunde normelor de calitate după Formacopeea Statelor Unite. Metoda de sinteză elaborată are avantajul că se obțin cantități neimportante de subproduși ca 3-amino--4-(2-clorofenil)-6-nitro-2(1H)-chinolinonă ca și de N-[2-(2-clorobenzoil)-4-nitrofenil]-2-{[[[2--(2clorobenzoil)-4-nitrofenil] carbamoil] amino} acetamidă.

Mc DONOUGH, J. și DURRWACHTER, J.R., Organic Process Research and Development, **1**, nr. 4, 1997, p. 268

C.C.-A.

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1998 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ȘI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevna, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344
Cititorii din străinătate se pot abona prin S.C. RODIPET SA. - P.O. BOX 3357,
fax. 0040-1-222.64.07 sau 222.64.39, telex. 11995 - Piața Presei Libere nr. 1, sect. 1, București România

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

OFERTĂ

GRATUITĂ

DE BREVETE

*1. Societatea **CHIMINFORM DATA** vă poate oferi, în mod gratuit, o listă a brevetelor de invenție din diverse domenii, furnizate pe baza unor cuvinte cheie în limba engleză, indicate de Dvs.*

*2. Din listă selectați titlurile de brevete de invenție care vă interesează și le transmiteți la **CHIMINFOM DATA** împreună cu comanda pentru rezumatele acestor brevete.*

3. Pentru fiecare rezumat va trebui să plătiți suma de 20 000 lei.

4. În cazul în care veți solicita textul complet al unui brevet urmează să achitați suma de 100 000 lei pentru fiecare brevet în parte.

Așteptăm comenzile Dvs. la:

CHIMINFORM DATA

ADRESA: CALEA PLEVNEI 139, 77131, SECTOR 6, BUCUREȘTI, C.P. 12-202

TEL.: 40-(0)1-637-2201; 40-(0)1-637-6500 / 103, 105; FAX: 40-(0)1-222-9165

ADRESA INTERNET: http://cdn-gw.pub.ro

E-MAIL: root@cdn-gw.pub.ro

CONT. NR.: 401 440 101 BCR FILIALA PLEVNA, BUCUREȘTI

REG. COM.: J40/11709/1991; COD FISCAL: R 434344

INFORMAȚIA ÎNSEAMNĂ PUTERE !

RĂȘINI SINTETICE - LACURI - VOPSELE
ÎNTĂRITORI - CERNELURI POLIGRAFICE - DILUANȚI

POLICOLOR s.a.

Universul Culorilor

Vă oferă

RĂȘINI SINTETICE:
- ALCHIDICE
- POLIESTERICE
- ACRILICE
- EPOXIDICE

PRODUSE DE ACOPERIRE PENTRU:
- INDUSTRIA LEMNULUI
- INDUSTRIA NAVALĂ
- INDUSTRIA CHIMICĂ
- CONSTRUCȚII CIVILE ȘI INDUSTRIALE
- ELECTROTEHNICĂ ȘI APARATURĂ ELECTROCASNICĂ
- AMBALAJE METALICE
- REPARAȚII AUTO
- INDUSTRIA DE AUTOVEHICULE
- REPARAȚII CASNICE

CERNELURI POLIGRAFICE:
- PENTRU TOATĂ GAMA DE SUPORTURI
- PENTRU TOATE PRODUSELE ȘI UTILAJELE DE IMPRIMARE

CONSULTANȚĂ TEHNICĂ GRATUITĂ
DETALII SUPLIMENTARE LA:
TEL: (01) - 6305730 SAU
TEL: (01) - 6305730/1193; 1396; 1397

S.C. POLICOLOR S.A. - ROMÂNIA - BUCUREȘTI - SECTOR 3
BD. THEODOR PALLADY NR. 51 - TEL: 01 - 6305730; FAX: 01 - 3212272/3248328

CERTIFICAT SRAC NR. 25/1997 PENTRU SISTEM ASIGURAREA CALITĂȚII
CONFORM SR-EN-ISO 9001:1995

Pompe pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, lichide incarcate cu particule si lichide cu vascozitate mare... acum intr-un singur nume... VERDER

VERDER ROMANIA S.R.L. satisface toate cerintele in domeniul pomparii.
Noi va oferim toate beneficiile Grupului European VERDER, cu 35 ani de experienta in pompe si ...mult mai mult. Pompele confectionate in fabricile noastre, insotite de expertiza tehnica, va pot oferi solutia tehnica ideala la toate problemele cu care va confruntati.
Toate acestea intr-o singura companie:

VERDER

VERDER Romania s.r.l.
Soseaua Viilor no. 79
Sector 5, Bucuresti, Romania
Tel.: 40 1-335 45 92
Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien: 0222-8651074-0
B - Temse-Elversele: 052-46 23 55
CZ - Praha: 02-6603 21 17
D - Haan: 02129/9342-0
F - Eragny s/Oise: 01-34 64 31 11

GB - Leeds: 0113-222 02 50
N - Tistedal: 47-69 19 22 77
NL - Vleuten: 030-6779211
PL - Wroclaw: 071-72 61 58